



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Qualité - Votre référence

Qualité - Votre référence

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30, and subsequent amendments.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30, et ses amendements subséquents.

Canada

L'influence des ions modifiants Pb^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+}
sur la liaison europium-oxygène dans des verres de métaphosphate :
Étude par spectroscopie laser, Raman basse-fréquence
et analyse du champ cristallin

Pierre-Paul Proulx

A Thesis
in
The Department
of
Chemistry and Biochemistry

Presented in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy at
Concordia University
Montréal, Québec, Canada

August 1992
© Pierre-Paul Proulx, 1992



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-90871-8

Canada

RÉSUMÉ

L'influence des ions modifiants Pb^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+} sur la liaison europium-oxygène dans des verres de métaphosphate: Etude par spectroscopie laser, Raman basse-fréquence et analyse du champ cristallin.

Pierre-Paul Proulx, Ph.D.

Université Concordia, 1992

A l'aide de la spectroscopie laser, nous avons étudié l'influence des ions modifiants $\text{Ba}(2+)$, $\text{Zn}(2+)$ et $\text{Pb}(2+)$ dans l'environnement immédiat de l'ion $\text{Eu}(3+)$ dans une matrice vitreuse de métaphosphate. Suite à la spectroscopie d'affinement de raie et de l'analyse du champ cristallin, nous pouvons affirmer que nous avons une coordination variant entre 8 et 9 pour les verres de métaphosphate. Nous pouvons affirmer que le caractère covalent de la liaison Eu-O est grandement affecté par la présence des ions modifiants. Le calcul des paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , l'intensité de la bande hypersensible ($^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$) ainsi que la spectroscopie Raman nous a permis de constater que c'était dans le verre de métaphosphate de plomb pour lequel on retrouvait le caractère covalent du lien $\text{Eu}-\text{O}$ le plus faible. Une étude faite par spectroscopie Raman à basse fréquence à laquelle on associe l'ordre à courte distance nous permet de confirmer l'expérimentation faite par spectroscopie laser conventionnelle. Le caractère covalent predominant de l'ion $\text{Pb}(2+)$ amène un ordre plus grand dans le verre comparé au $\text{Ba}(2+)$ et au $\text{Zn}(2+)$. Ce fait se

manifeste par l'amincissement des bandes inhomogenes constituant le spectre d'emission de l'ion $\text{Eu}(3+)$ dans le verre. Cette caracteristique est egalement observable dans les spectres de Raman a basse frequence. Les spectres Raman a basse frequence demontrent que la taille moyenne des unites structuraux est la meme pour les trois verres. Par contre, c'est dans le verre de metaphosphate de plomb que l'on retrouve une distribution de taille d'unites structuraux la plus faible. Suite a une devitrification, nous avons fait une etude structurale de la phase cristalline. La spectroscopie d'affinement de raie ainsi qu'une analyse du champ cristallin nous permet de constater l'existence de deux sites distincts pour l'ion $\text{Eu}(3+)$. Le diagramme de diffraction aux rayons-X revele en effet la presence d'une phase cristalline soit celle du metaphosphate de plomb. Cristallographiquement, il est possible pour ce genre de phase d'avoir deux sites distincts: un site de coordination d'ordre 7 et l'autre d'ordre 8.

REMERCIEMENT

Je remercie tres sincerement mon directeur de these, Dr. J.A. Capobianco, pour sa patience, son vif intérêt, ses precieux conseils et son appui tout au long de ce travail ainsi qu'a la preparation de cette these.

J'aimerais remercier les membres de mon comité de recherche, Drs. P.H. Bird, M.F. Lawrence, J.M. Gagné du departement de genie physique de l'École Polytechnique de l'Universite de Montréal et D.Cheeke du département de Physique de l'Université Concordia pour leurs précieux commentaires suite a la lecture de la these.

J'aimerais remercier tout particulièrement le Dr. M. Bettinelli du Dipartimento di Chimica Inorganica, Metalloganica, Universita di Padova, Italie pour m'avoir prepare les echantillons de verres utilisés lors de cette these ainsi que les spectres d'absorption pour chacun d'eux.

Je remercie également le Dr. B. Champagnon du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Universite de Lyon I, France pour m'avoir initié a la technique de Raman a basse fréquence et de m'avoir grandement conseille dans ce domaine. J'aimerais également souligner les discussions profitables que j'ai pu avoir avec

le Dr. A. Monteil du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon I, France sur différents sujets élaborés dans cette thèse.

Un merci tout special à mon collègue et tres cher ami Nick Raspa pour son encouragement et sa presence durant toutes ces années de travail et d'effort passees ensembles.

Je remercie Guy Cormier pour sa camaraderie, ses bons conseils et son aide afin d'améliorer la qualite de rédaction de cette thèse.

Je remercie grandement le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Genie du Canada ainsi que les fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide a la recherche du Québec par l'intermediaire de leurs bourses pour mes études graduées.

Je remercie le Dr.G. Denès pour avoir permis a mon collegue Nick Raspa d'effectuer un digramme de diffraction aux rayons X en utilisant son appareillage.

Pour terminer, j'aimerais remercier chaleureusement mon épouse pour m'avoir aidé a la mise en page de cette these.

À Chantal
et
à mes parents

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

| | |
|-------------------|---|
| INTRODUCTION..... | 1 |
|-------------------|---|

CHAPITRE 2

| | | |
|-----|--|----|
| 2. | Théorie..... | 18 |
| 2.1 | Niveaux électroniques de l'ion Europium (III).... | 18 |
| 2.2 | Regles de selection pour l'ion Eu^{3+} | 22 |
| 2.3 | Spectroscopie par affinement de raie..... | 29 |
| 2.4 | Calcul des paramètres du champ cristallin et de la force du champ cristallin..... | 36 |
| 2.5 | Les parametres d'intensité de Judd-Ofelt..... | 47 |
| 2.6 | La diffusion Raman à basse fréquence..... | 53 |
| 2.7 | Spectroscopie Raman..... | 58 |

CHAPITRE 3

| | | |
|-------|---|----|
| 3. | Expérimentation..... | 63 |
| 3.1 | Préparation des échantillons..... | 63 |
| 3.2 | Traitement thermique (Céramitisation)..... | 64 |
| 3.3 | Diffraction aux rayons-X..... | 65 |
| 3.4 | Spectroscopie..... | 66 |
| 3.4.1 | Absorption..... | 66 |
| 3.4.2 | Émission et spectroscopie par affinement de raie..... | 66 |
| 3.4.3 | Raman et Raman basse fréquence..... | 69 |

| | | |
|-----|-----------------------------|----|
| 3.5 | Traitement des données..... | 69 |
|-----|-----------------------------|----|

CHAPITRE 4

| | | |
|-----|---|-----|
| 4. | Resultats..... | 76 |
| 4.1 | Spectroscopie d'absorption et de fluorescence.... | 76 |
| 4.2 | Intensité des bandes et temps de déclin..... | 78 |
| 4.3 | Spectroscopie d'affinement de raie..... | 84 |
| 4.4 | Spectroscopie Raman..... | 100 |
| 4.5 | Raman à basse fréquence..... | 105 |
| 4.6 | Spectroscopie d'affinement de raie sur les ceramiques..... | 111 |
| 4.7 | Diagramme de diffraction aux rayons X..... | 120 |

CHAPITRE 5

| | | |
|-------|---|-----|
| 5. | Discussion des résultats expérimentaux..... | 122 |
| 5.1 | Introduction..... | 122 |
| 5.2 | Analyse des spectres d'absorption et de fluorescence..... | 122 |
| 5.3 | Analyse des spectres d'émission pour une excitation dans la bande ${}^5D_1 \longleftarrow {}^7F_0$ | 125 |
| 5.3.1 | Interprétation de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ | 127 |
| 5.3.2 | Etude de la largeur de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ | 128 |
| 5.3.3 | Etude de l'asymétrie et de la position de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ | 133 |
| 5.3.4 | Etude de l'intensité de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$.. | 140 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.4 | Etude et analyse du champ cristallin par spectroscopie d'affinement de raie..... | 144 |
|-----|--|-----|

CHAPITRE 6

| | | |
|----|--|----|
| 6. | La céramique de metaphosphate de plomb: analyse et discussion..... | 17 |
|----|--|----|

CHAPITRE 7

| | | |
|--|--|-----|
| | CONCLUSION..... | 179 |
| | SUGGESTIONS DE PROJETS DE RECHERCHE..... | 182 |

CHAPITRE 8

| | | |
|--|--------------------|-----|
| | BIBLIOGRAPHIE..... | 185 |
|--|--------------------|-----|

LISTE DES FIGURES

| | | |
|---------|---|----|
| 1.1 | Schéma du complexe octaédre formé à partir du modèle de Robinson et Fournier [34]..... | 12 |
| 2.1.1 | Eclatement des niveaux électroniques de Eu^{3+} | 24 |
| 2.3.1 | Largeur homogène et inhomogène de bandes spectrales..... | 31 |
| 2.3.2 | Schématisation de la technique d'affinement de raie dans les verres..... | 33 |
| 2.4.1 | Différentes méthodes de calcul des éléments de matrice..... | 37 |
| 2.6.1 | Modes vibratoires d'une particule sphérique..... | 55 |
| 2.7.1 | Représentation du mécanisme de diffusion Raman..... | 61 |
| 3.4.2.1 | Dispositif expérimental utilisé en spectroscopie d'émission et de temps de déclin..... | 68 |
| 3.4.3.1 | Dispositif expérimental en spectroscopie de diffusion Raman..... | 70 |
| 4.1.1 | Spectres d'absorption à 293 K de l'ion Eu^{3+} dans les verres dopés de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (bas)..... | 77 |
| 4.1.2 | Spectres d'émission à basse résolution à 293 K de l'ion Eu^{3+} dans les verres dopés de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (bas) Excitation à 394nm..... | 79 |

| | | |
|-------|--|-------|
| 4.1.3 | Spectres d'émission a basse résolution a 293 K de l'ion Eu^{3+} dans le verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Excitation à 320nm..... | 80 |
| 4.3.1 | Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans les verres dopés de (i) cordierite ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$), de (ii) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, de (iii) $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et de (iv) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Excitation à 514.63nm..... | 86 |
| 4.3.2 | Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans le verre dopé de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant des longueurs d'onde d'excitation différentes..... | 92,93 |
| 4.3.3 | Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans le verre dope de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant des longueurs d'onde d'excitation différentes..... | 94,95 |
| 4.3.4 | Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans le verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant des longueurs d'onde d'excitation différentes..... | 96 |
| 4.3.5 | Énergie des composantes Stark des emissions de $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$ et $^7\text{F}_2$ par rapport au niveau émettant $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} , dans le verre dope de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de la longueur d'onde d'excitation..... | 97 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.3.6 | Énergie des composantes Stark des émissions du 7F_0 , 7F_1 et 7F_2 par rapport au niveau émettant 5D_0 de l'ion Eu^{3+} , dans le verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de la longueur d'onde d'excitation..... | 98 |
| 4.3.7 | Énergie des composantes Stark des émissions du 5F_0 , 7F_1 et 7F_2 par rapport au niveau émettant 5D_0 de l'ion Eu^{3+} , dans le verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de la longueur d'onde d'excitation..... | 99 |
| 4.4.1 | Spectres de diffusion Raman des verres dopés de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (bas)..... | 101 |
| 4.4.2 | Modes de vibration possibles du groupement P-O-P et O-P-O..... | 104 |
| 4.5.1 | Spectres de diffusion Raman à basse fréquence des verres dopés de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (bas)..... | 106 |
| 4.5.2 | Spectre réduit de diffusion Raman à basse fréquence du verre dopé de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 108 |
| 4.5.3 | Spectre réduit de diffusion Raman à basse fréquence du verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ | 109 |
| 4.5.4 | Spectre réduit de diffusion Raman à basse fréquence du verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ | 110 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.6.1 | Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans les céramiques dopées de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (bas). Excitation à 514.63nm..... | 112 |
| 4.6.2 | Spectre d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Excitation à 514.63nm..... | 113 |
| 4.6.3 | Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Excitation en résonance dans chacun des deux sites ($\lambda_{\text{exc.}} = 577.81\text{nm}$ pour le site I et $\lambda_{\text{exc.}} = 578.38\text{nm}$ pour le site II)..... | 115 |
| 4.6.4 | Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation à l'intérieur de la bande $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ dans le site I..... | 116 |
| 4.6.5 | Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation à l'intérieur de la bande $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^5\text{F}_0$ dans le site II..... | 117 |
| 4.6.6 | Énergie des composantes Stark des émissions du $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$ et $^7\text{F}_2$ par rapport au niveau émettant $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} , dans le verre de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de la longueur d'onde d'excitation..... | 119 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.7.1 | Diagramme de diffraction aux rayons-X de l'échantillon de céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ | 121 |
| 5.3.2.1 | Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} pour la bande $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ des verres dopés de (a) cordiérite ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$), de (b) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, de (c) $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et de (d) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 129 |
| 5.3.2.2 | Représentation bidimensionnelle de verres d'oxydes (a) A_2O_3 et (b) Phosphate [88]..... | 131 |
| 5.3.3.1 | Comparaison de la bande d'émission $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ pour les trois verres de métaphosphate à 77 K. (a) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, (b) $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et (c) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 135 |
| 5.3.3.2 | Comparaison de la bande d'émission $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ calculée (\square) et expérimentale (—) pour le verre de métaphosphate de plomb..... | 137 |
| 5.3.3.3 | Comparaison de la bande d'émission $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ calculée (\square) et expérimentale (—) pour le verre de métaphosphate de baryum..... | 138 |
| 5.3.3.4 | Comparaison de la bande d'émission $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ calculée (\square) et expérimentale (—) pour le verre de métaphosphate de zinc..... | 139 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.4.1 | Exemple d'un ajustement de courbe pour le multiplet 7F_1 de l'ion Eu^{3+} dans le verre de métaphosphate de plomb..... | 152 |
| 5.4.2 | Exemple d'un ajustement de courbe pour le multiplet 7F_2 de l'ion Eu^{3+} dans le verre de métaphosphate de plomb..... | 153 |
| 5.4.3 | Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans le verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ | 158 |
| 5.4.4 | Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans le verre dope de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 159 |
| 5.4.5 | Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans le verre dope de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ | 160 |
| 5.4.6 | Modèle géométrique proposé par Brecher et Riseberg [25] de l'environnement de l'ion Eu^{3+} dans un verre de silicate modifié..... | 162 |
| 5.4.7 | Comportement du rapport des paramètres de champ cristallin $-B_{22}/B_{20}$ et B_{44}/B_{40} | 164 |
| 6.1 | Schéma représentant le site I dans la céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ montrant une coordination de sept..... | 178 |
| 6.2 | Schéma représentant le site II dans la céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ montrant une coordination de huit..... | 179 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 6.3 | Comportement du rapport des paramètres de champ cristallin $-B_{22}/B_{20}$ et B_{44}/B_{40} de la céramique de $Pb(PO_3)_2$ comparé à ceux du verre dopé de $Pb(PO_3)_2$ | 186 |
| 6.4 | Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $Pb(PO_3)_2$ | 187 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1.1 | Éclatement des sous-niveaux électroniques pour diverses classes de groupes ponctuels..... | 23 |
| 2.4.1 | Paramètres de champ cristallin B_{km} non nuls pour les 32 groupes pointaux..... | 46 |
| 3.1.1 | Composition des verres de métaphosphate en pourcentage masse..... | 63 |
| 3.5.1 | Éléments de matrice H_{MM} , (J) pour une symétrie tetragonale..... | 74 |
| 3.5.2 | Facteurs des opérateurs équivalents pour les multiplets de $1'Eu^{3+}$ | 75 |
| 3.5.3 | Éclatement des niveaux J pour une symetrie C_{2v} par le champ cristallin..... | 75 |
| 4.1.1 | Position et assignation des bandes d'absorption pour les spectres des verres de métaphosphate de zinc, de plomb et de baryum à 293 K. La force de l'oscillateur P_c , corrigée pour la population thermique, pour les transitions provenant du niveau 7F_0 est rapportée. (a) indique une valeur faiblement observable. Les valeurs entre parenthèses indiquent un épaulement..... | 81 |
| 4.2.1 | Paramètres de Judd-Ofelt Ω_j pour l'ion Eu^{3+} dans des verres de métaphosphate de zinc, de baryum et de plomb..... | 83 |

| | |
|---------|--|
| 4.2.2 | La probabilité d'émission spontanée, A, calculée à 293 K pour les transitions $^5D_0 \longrightarrow ^7F_J$ (J=1-4). Temps de déclin de fluorescence calculés ($\tau_{calc.}$) et mesurés ($\tau_{mes.}$) du 5D_085 |
| 4.3.1 | Caractéristiques spécifiques de la bande correspondant à la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ pour différents matériaux comparativement aux trois verres de métaphosphate étudiés.....88 |
| 4.3.2 | Intensité relative de la bande correspondant à la transition hypersensible * comparati- vement à la bande $^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$ et le para- mètre de Judd-Ofelt Ω_2 pour les trois verres de métaphosphate étudiés.....90 |
| 4.4.1 | Déplacement Raman pour les trois verres de métaphosphate et assignation des bandes.....102 |
| 5.3.4.1 | Intensité relative de la bande $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ par rapport à la bande $^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$141 |
| 5.4.1 | Éclatement du multiplet 7F_1 en fonction de l'excitation dans la bande correspondant à la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$148 |
| 5.4.2 | Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} du verre de métaphosphate de plomb assumant une symétrie C_{2v}155 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.4.3 | Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} du verre de métaphosphate de baryum assumant une symétrie C_{2v} | 156 |
| 5.4.4 | Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} du verre de métaphosphate de zinc assumant une symétrie C_{2v} | 157 |
| 5.4.5 | Valeur du rapport $-B_{22}/B_{20}$ pour les trois verres de métaphosphate et les valeurs theoriques de Brecher et Riseberg [25]..... | 166 |
| 5.4.6 | Comparaison du paramètre de champ cristallin B_{20} , de la force du champ cristallin moyen (S) et de l'éclatement du multiplet 7F_1 entre les trois verres dopés de métaphosphate étudiés..... | 175 |
| 6.1 | Paramètres de champ cristallin (cm^{-1}) pour l'ion Eu^{3+} dans $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en assumant une symétrie C_{2v} | 181 |
| 6.2 | Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} dope dans la céramique de métaphosphate de plomb assumant une symétrie C_{2v} | 181 |
| 6.3 | Comparaison du paramètre de champ cristallin B_{20} , de la force du champ cristallin moyen (S) et de l'éclatement du multiplet 7F_1 entre les deux sites présents dans la céramique de métaphosphate de plomb..... | 183 |

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis l'avènement du laser en 1958 [1], beaucoup de travaux ont été effectués afin de trouver de nouveaux matériaux laser qui permettraient de couvrir tout l'ensemble du spectre visible et proche-I.R. Les colorants organiques furent pour longtemps des matériaux fluorescents utilisés par les spectroscopistes afin de couvrir une bonne partie du spectre visible et proche-I.R, avec plus ou moins d'efficacité. La faible efficacité ainsi que la détérioration rapide de certains colorants, sans oublier leur danger pour la santé, remirent en considération leur utilisation. Tous ces facteurs ainsi que le coût relativement élevé de certains colorants amenèrent les chercheurs à trouver d'autres matériaux pouvant remplacer ces colorants de façon plus efficace, économique et sécuritaire.

L'attrait des matériaux solides pour ce genre d'application attirait l'attention des chercheurs à se tourner vers le développement de laser accordable à l'état solide, tel que Ti-saphir [2]. Les récents développements sur l'application des lasers à l'état solide dans les communications (fibre optique) ne firent que pousser plus à fond la recherche dans le développement de nouveaux matériaux solides pour les lasers. Dès 1962 [3], on

expérimente le premier laser solide, c'était un laser fabriqué à partir d'un cristal de rubis. C'est au courant de la même année que Snitzer [4] démontra pour la première fois l'effet laser dans un verre dopé avec du neodyme.

Le vif intérêt pour l'utilisation des matrices vitreuses pour les lasers est guidé par certaines caractéristiques intrinsèques aux verres. Un verre peut être fabriqué de différentes formes et de différentes grosseurs. De plus, il est possible de le doper avec une grande variété d'ions luminescents, spécialement avec les éléments de transition et les terres rares et ce sur une grande échelle de concentration.

Les verres en plus d'être beaucoup moins dispendieux que les cristaux, ont une capacité élevée d'emmagasinier la densité d'énergie. Les verres peuvent posséder également une excellente qualité optique et ils sont optiquement isotropiques. Une des plus importantes caractéristiques des verres est qu'ils sont physiquement et chimiquement maléables. On peut les modifier à notre guise pour obtenir les propriétés voulues. Nous savons que dans les cristaux, nous sommes en présence d'un ordre bien défini et répétitif, ce qui est totalement l'inverse dans le cas des verres. Cette caractéristique propre aux verres est cependant très utile pour son application sur les lasers. Ayant une section efficace d'émission stimulé très inférieure aux

cristaux, ceci est compensé par sa large bande d'absorption qui lui permet d'avoir une efficacité de couplage avec la source pompe supérieure aux cristaux. Grâce au fait que l'on peut fabriquer un verre ayant une composition donnée, il est possible d'obtenir des propriétés telles que: dureté, inertie chimique, absence de stress interne, absence de variation de l'indice de réfraction, etc. Ces propriétés sont plus que désirables envers la réalisation d'un laser.

Plusieurs matrices vitreuses inorganiques ont été utilisées et étudiées. Chacunes d'elles ayant leurs propres caractéristiques qui les avantagent l'une de l'autre. À l'heure actuelle, ce sont les verres de phosphate qui sont les plus utilisés commercialement [5]. Ils présentent la meilleure combinaison de caractéristiques pour un verre, relativement à leur application comme lasers. Les verres de phosphate sont transparents de 250nm à 3000nm, ce qui est très appréciable pour une multitude d'application optique. Ils présentent également un faible indice de réfraction linéaire qui les favorisent pour les lasers à haute puissance. Voici quatre des propriétés principales des verres de phosphate: [5]

- (i) Une section efficace d'émission stimulée relativement élevée comparativement aux autres verres,
- (ii) Une distorsion thermo-optique égale à zéro,

- (iii) Un faible indice de réfraction linéaire et non-linéaire et une faible dispersion (ainsi on a une réduction du processus d'auto-focalisation pour un faisceau laser intense),
- (iv) Un bas niveau de "quenching" dû à la concentration. Cette dernière propriété est l'avantage principal des verres de phosphate sur les silicates. De plus, les verres de phosphate nécessitent des conditions de préparation plus simples que les verres au silicate.

Les bandes spectrales de fluorescence des ions terres rares sont plus étroites dans les verres de phosphate que dans les verres de silicate et de borate [6]. Ceci nous permet donc de constater que les verres de phosphate auront des seuils lasers plus bas, donc une meilleure section efficace d'émission stimulée. On remarque que l'ajout d'alcalins ou d'alcalino-terreux dans les verres de métaphosphate accroît davantage leurs exceptionnelles propriétés pour les lasers [7]. La présence d'alcalins dans le verre permet de minimiser la distorsion thermo-optique [5]. Comme on peut le constater en changeant les ions modifiants dans le verre, on affecte l'environnement de l'ion activateur.

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux caractéristiques intéressantes des verres de phosphate. Weber [8] et al. furent les pionniers des études faites sur

ce type de verre. Ils ont étudié le processus de transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} et les ions Cr^{3+} dans un verre de métaphosphate d'euporium ($\text{Eu}(\text{PO}_3)_3$). Ils ont ainsi démontré que le transfert d'énergie entre ces deux ions était efficace.

Dans la même période de temps, Reisfeld et al. [9] ont commencé à s'intéresser aux caractéristiques spectrales des verres de métaphosphate. Ils ont comparé les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans un verre de métaphosphate, de silicate et d'une solution aqueuse. Ils ont constaté que pour le verre de métaphosphate, on retrouvait les bandes spectrales les plus minces et que le rapport des intensités des bandes d'émission était assez différent. Ils en ont donc conclu que l'environnement autour de l'ion Eu^{3+} devait moins varier dans le verre de phosphate que dans les verres de silicate, expliquant ainsi la variation de la largeur des bandes d'émission. Ils ont également conclu que l'ion Eu^{3+} occupait un site de symétrie C_s dans le verre de phosphate.

Kushida et al. [10-17] ont fait une investigation assez complète sur le verre de métaphosphate de calcium dopé avec différents ions terre rare et plus particulièrement avec l' Eu^{3+} . Leurs plus importantes contributions furent de reproduire des comportements expérimentaux à l'aide de calculs théoriques. Leur étude spécifique sur l'inhomogénéité des bandes d'émission de l'ion Eu^{3+} dans un

verre de métaphosphate de calcium a permis de comprendre la forme asymétrique de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. A l'aide de calculs théoriques ils ont pu reproduire la forme de cette dernière. Ils ont donc prouvé l'importance du terme linéaire du champ cristallin pour expliquer la présence et la forme de la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. Dans leur plus récente publication [18], ils ont observé la variation des paramètres de champ cristallin de second ordre (B_{20} et $|B_{2\pm 2}|$) avec la longueur d'onde d'excitation en utilisant la spectroscopie d'affinement de raie sur un échantillon de verre de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$.

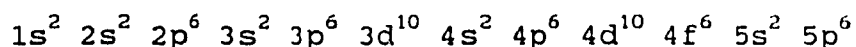
Oomen et Dongen [19] ont mené une étude très précise sur les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 et Ω_4 (cf. section 2.5) avec différents types de verres, dont le verre de phosphate, dopés avec l'ion Eu^{3+} . Ils ont observé la variation de l'intensité des bandes d'émission de l'ion Eu^{3+} ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$ lesquelles sont reliées aux paramètres Ω_2 et Ω_4 respectivement. Leur étude a permis de relier de façon très exacte l'intensité de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ (Ω_2) avec un effet à courte distance telle que la covalence de l'ion Eu^{3+} avec ses ligands ainsi qu'un changement structural dans le voisinage de l'ion Eu^{3+} . Pour ce qui est de l'intensité de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$ (Ω_4), elle semble être reliée aux effets à longue distance (principalement due aux propriétés intrinsèques du verre).

Lors de ce travail, ils ont constaté la différence marquée qu'il y avait entre les verres de phosphate et les autres verres d'oxyde en général. Weber et al. [20,21] ont étudié une quantité impressionnante de différents verres de métaphosphate dopés avec l'ion Nd^{3+} . L'ion Nd^{3+} fut sélectionné, dû à son intérêt pour la fabrication des lasers. Leur travail consistait à observer la variation des propriétés optiques et physiques dans des verres de métaphosphate dans lesquels on changeait les ions modifiants tout en gardant toujours le même ion dopant (Nd^{3+}). La variation importante de certaines propriétés optiques rendait évident le rôle de première ordre que pouvait jouer l'ion modifiant sur la structure de base du verre. Par conséquent une variation importante du champ cristallin autour de l'ion luminescent pouvait être observée spectralement.

L'euprium fait parti de la série des lanthanides qui comprend 14 éléments du numéro atomique 57 à 71. Ces éléments possèdent des électrons 4f et ils sont électropositifs. Lorsqu'on parle de cette famille d'éléments, l'expression "contraction des lanthanides" est souvent employée. Cette dernière rappelle la diminution significative et régulière de la grosseur des atomes et des ions lors de l'augmentation du numéro atomique. La raison de cette contraction inhabituelle est le blindage imparfait d'un électron 4f par un autre électron de cette même couche

(effet d'écran). Donc à chaque augmentation de la charge nucléaire effective on cause une réduction de la dimension du niveau 4f en entier. Cette diminution n'est pas régulière. En effet, avec l'addition des premiers électrons f la réduction est plus importante. On sait qu'en définitive les lanthanides forment des composés ioniques trivalents avec des ions de structure $Ce^{3+}(f^1)$, $Pr^{3+}(f^2)$, $Nd^{3+}(f^3)$, $Pm^{3+}(f^4)$, $Sm^{3+}(f^5)$, $Eu^{3+}(f^6)$, etc. On peut donc en conclure que l'état d'oxydation le plus stable de ces éléments est M^{3+} .

Dû au blindage imparfait des électrons 4f, les lanthanides présenteront une spectroscopie propre à eux. Par exemple, si nous regardons la configuration électronique de l'ion europium(3+):



on remarque que les électrons 4f actifs optiquement sont blindés par des couches 5s et 5p. Ceci aura pour effet que les électrons f des ions terres rares dans les solides ne seront pas très affectés par les ligands voisins et par conséquent, nous verrons des bandes spectrales plutôt étroites comparativement aux éléments de transition. N'ayant presque pas d'effet sur leurs voisins immédiats, les terres rares demeurent une sonde très utile car ils permettent d'observer la symétrie et les liaisons chimiques

d'un solide sans en altérer leurs caractères originaux. C'est la raison pour laquelle leur utilisation en spectroscopie optique est très importante. Ils peuvent servir en tant que sonde structurale ponctuelle et on les dits "transparents".

Lorsqu'une terre rare est dans un solide, les paramètres de Racah et de "spin-orbite" sont légèrement diminués comparativement à l'ion libre. Le déplacement observé des niveaux d'énergie comparativement aux valeurs de l'ion libre est une mesure du degré de la liaison covalente entre la terre rare et ses ligands [22].

Une vaste investigation sur les propriétés luminescentes de l'ion Eu^{3+} dans les verres d'oxyde [23-28] a démontré que les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} sont affectés par la variation de la composition du verre. Par exemple, la probabilité de transition pour la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_2$ s'est montrée très sensible à un changement chimique, aussi minime qu'il soit autour de l'ion Eu^{3+} [19,29,30]. Il a d'ailleurs été postulé [31,32] qu'une probabilité de transition élevée de cette dernière serait due à une augmentation du caractère covalent du verre (décroissance de l'électronégativité du verre), laquelle est principalement déterminée par les ions formants. D'un autre côté, les ions modifiants causent une petite modification de l'environnement immédiat autour de l'ion fluorescent

(habituellement une faible concentration d'ion terre rare a été incorporee au verre). Il est essentiel de bien comprendre la structure du verre a l'échelle atomique. Pour cela, il faut connaître la symetrie et les liens de l'ion sonde (Eu^{3+}) et savoir comment ils varient d'un site a l'autre avec la composition chimique du verre [33]. Les principaux modèles développés pour tenter d'expliquer la structure des verres, ont été proposés par Robinson et Fournier [34], Rice et DeShazer [35] et Brecher et Riseberg [25]. Examinons brièvement ceux-ci,

Le modèle proposé par Robinson et Fournier [34-37] est basé sur le fait que l'ion terre rare occupe un site de symétrie C_2 avec une coordination de six. Afin de définir leur modèle, ils ont analysé trois verres différents: un verre de phosphate, un verre de silicate et un verre de germanate. L'éclatement des niveaux qu'ils ont observé était compatible avec un ion terre rare ayant une coordination de six dans un site cubique. L'ion terre rare occuperait donc un site octaédrique. Pour expliquer le complexe dans lequel l'ion terre rare se retrouve, ils considèrent comme unité structurale de base les tétraèdres de PO_4 . Ceci amène à un environnement où l'ion terre rare est entouré de trois tétraèdres lesquels fournissent deux oxygènes non pontés à l'ion terre rare. Les deux oxygènes restants, associés à chacun des tétraèdres, sont des oxygènes pontes qui sont partagés avec les autres PO_4

lesquels sont eux-même adjacents à d'autres ions terre rare. Le complexe ainsi formé avec six oxygènes non pontés laisse une cavité octaédrique pour l'ion terre rare (Figure 1.1).

De façon générale, ils considèrent que l'ion terre rare a une coordination de six et la raison pour laquelle les bandes d'émission observées sont plus larges qu'un monocristal tient du fait qu'il y ait de légères distorsions de la cavité octaédrique sans toutefois en changer la coordination. Cette distorsion est causée par de légères rotations des tétraèdres, sans changer la longueur du lien $P - O$.

Le modèle proposé par Rice et DeShazer [35], est semblable au modèle de Robinson et Fournier [34]. La différence tient de la coordination de l'ion Eu^{3+} . Rice et DeShazer proposent que l'ion terre rare ait une coordination de sept. Ils ont défini leur modèle à partir de l'analyse d'un verre de germanate dopé avec l'ion Eu^{3+} . En comparant les spectres d'absorption et de fluorescence du verre aux spectres du monocristal de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, ils ont constaté qu'il existait une grande similarité entre les propriétés spectroscopiques du verre et du monocristal "sesquioxyde". Leur analyse spectrale a démontré qu'il y avait deux sites locaux pour l'ion Eu^{3+} et possiblement la présence d'un troisième site. Ceci correspond à la forme monoclinique du "sesquioxyde".

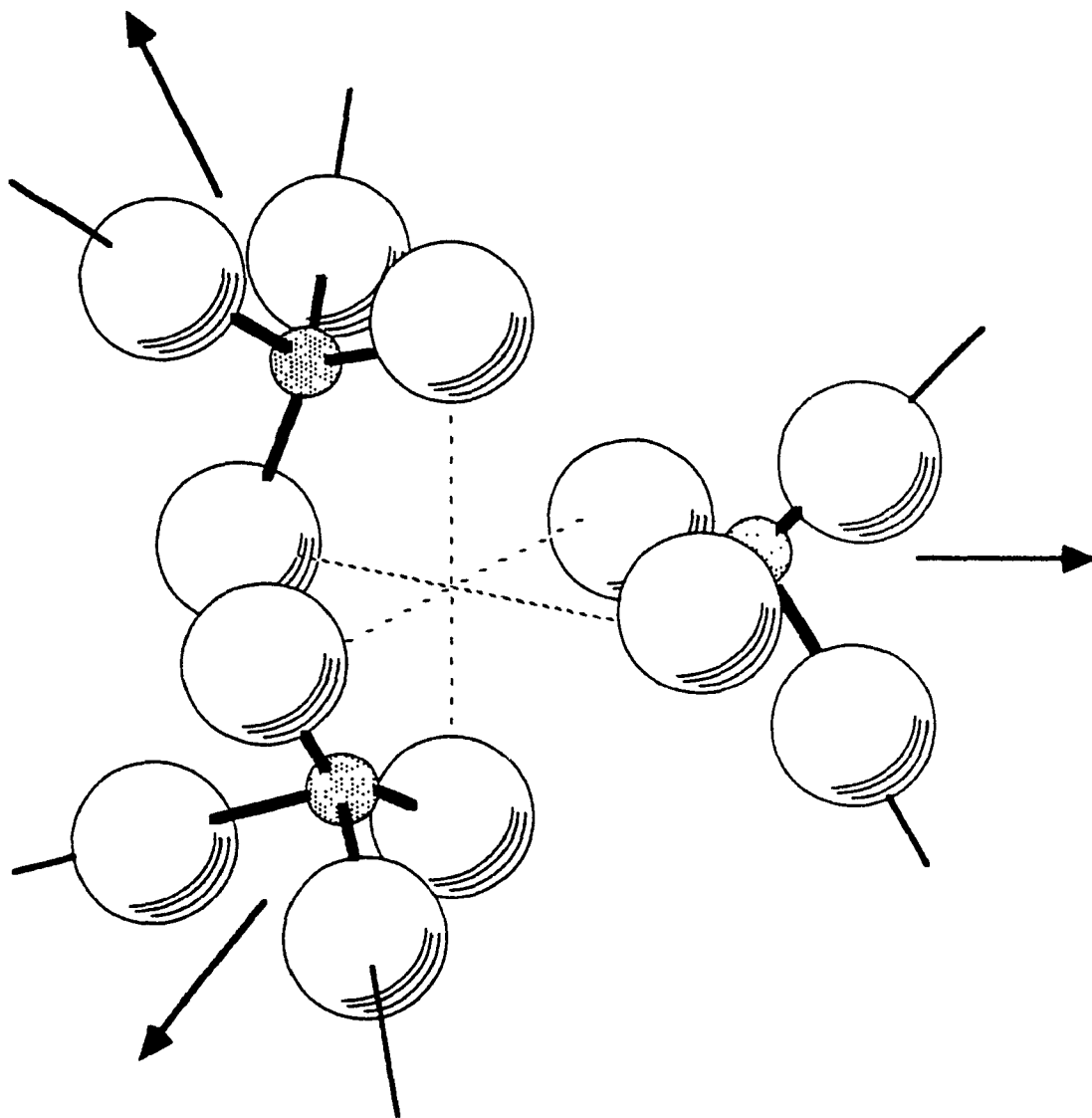


Figure 1.1 Schéma du complexe octaèdre formé a partir du modèle de Robinson et Fournier [34].

Afin d'expliquer la différence observée entre le verre et le monocristal, ils considèrent la distorsion de l'environnement du cristal "sesquioxyde" qui est différent pour chacun des ions dans le verre. Ils assument que l'environnement "moyen" dans le verre est comparable au monocristal. La symétrie du site de l'ion Eu^{3+} est considérée comme étant C_s . La différence d'environnement de chacun des ions terre rare est exprimée par une légère variation des paramètres du cristal. Le déplacement des niveaux d'énergie pour les ions occupant différents environnements amène à un changement des énergies de transition d'un ion à l'autre. C'est ce qui produit l'élargissement des bandes observées dans le verre comparativement à celles observées dans le monocristal.

Le modèle de Brecher et Riseberg [25] exploite une orientation complètement différente aux deux modèles présentés auparavant. Pour développer leur modèle, ils ont travaillé avec un verre hautement modifié de silicate (Na-Ba-Zn silicate) dopé avec l'ion Eu^{3+} . Afin de développer leur modèle géométrique, pour expliquer la structure de l'environnement immédiat de l'ion fluorescent, ils ont assumé certaines restrictions. Comme point de départ, ils assument que l'ion Eu^{3+} occupe un site avec une coordination de huit, ce qui est caractéristique des ions Eu^{3+} dans plusieurs composés cristallins d'oxyde. Les huit ligands immédiats sont traités comme étant équidistant de

l'ion central et la contribution au champ cristallin des autres ligands situés à plus du double de la distance des premiers ligands est considéré comme étant non significative.

Ils ont par la suite observé que l'arrangement le plus efficace de huit sphères autour d'une sphère centrale ayant un rayon de $2/3$ de ces dernières est le "square archimedean antiprism", une symétrie D_{4d} . Ils considèrent cet arrangement comme étant la structure-mère et lui font subir un traitement de "descending symmetry", en appliquant une distorsion graduelle et continue. Les éléments de symétrie sont ainsi enlevés systématiquement pour en arriver à la symétrie désirée, C_{2v} . À l'aide des paramètres de champ cristallin trouvés, des informations purement orientationnelles furent extraits en considérant le rapport des paramètres de champ cristallin B_{22}/B_{20} et B_{44}/B_{40} . Les valeurs ainsi obtenues correspondent de façon très satisfaisantes aux données expérimentales pour une excitation à haute énergie. Lorsqu'excité à plus basse énergie, le modèle ne prédit en aucun temps les données expérimentales. Pour pallier à ceci, ils ont donc considéré l'introduction progressive d'un neuvième ligand. Au départ, il y a les huit ligands équidistants dans un arrangement géométrique "archimedean antiprism" légèrement allongé qui laisse un neuvième oxygène s'introduire le long de l'axe C_2 . Les huit autres oxygènes se déplacent pour faciliter

l'introduction du neuvième oxygène, jusqu'à ce que le processus soit complet c'est-à-dire lorsque les neuf oxygènes seront équidistants de l'ion central Eu^{3+} . Le modèle implique donc un changement graduel d'une coordination de huit à neuf dans l'environnement immédiat de l'ion Eu^{3+} en maintenant tout au long du processus une symétrie C_{2v} . Le modèle permet de prédire la variation des paramètres de champ cristallin observés expérimentalement.

Parmi ces modèles, c'est celui de Brecher et Riseberg [25] appliqué sur les verres d'oxyde qui semble le plus plausible. C'est pourquoi, dans cette thèse, nous avons décidé de l'utiliser comme base de comparaison de nos résultats expérimentaux.

La spectroscopie optique (absorption, émission, affinement de raie, Raman et Raman à basse fréquence) ainsi que l'analyse du champ cristallin sont particulièrement utiles afin d'expliquer la structure d'un verre. La simplicité de la structure des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} et le fait qu'ils possèdent un niveau fondamental (7F_0) et émettant (5D_0) non dégénéré, en fait une sonde structurale idéale pour le genre de travail à effectuer.

Le but de cette thèse sera d'effectuer une étude détaillée des propriétés optiques de l'ion europium trivalent dans des verres de métaphosphate de baryum ($\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$), de zinc ($\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$) et de plomb ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$). Grâce aux techniques de spectroscopie optique telles que l'absorption, l'émission, l'affinement de raie, Raman et Raman à basse fréquence, nous serons en mesure de dériver les paramètres de champ cristallin (B_{lm}) (cf. section 2.4) et les paramètres de Judd-Ofelt (Ω_j) (cf. section 2.5) pour ainsi avoir une investigation complète de la structure locale de l'ion Eu^{3+} . Ceci nous permettra de bien comprendre la symétrie locale des sites ainsi que les propriétés des liens chimiques des verres étudiés. Par les résultats obtenus nous vérifierons si ces verres de métaphosphate sont en accord avec le modèle avancé par Brecher et Riseberg [25] sur les oxydes de silicate et si ils diffèrent, en expliquer le pourquoi. Finalement afin de compléter l'étude structurale, nous tenterons une dévitrification des trois verres pour connaître la répartition de l'ion Eu^{3+} entre la phase vitreuse et polycristalline. Nous pourrons ainsi déterminer le genre de site occupé par l'ion Eu^{3+} dans la phase cristalline pour une éventuelle application dans les vitraux-céramiques. Ces résultats seront comparés aux résultats obtenus en diffraction aux rayons-X.

Il est très important de mentionner à ce stade que tout

au long de cette thèse, lorsque le mot site ou site énergétique est employé dans le cas d'un verre, il n'est nullement question de site cristallographique. Un site énergétique fait référence à un ensemble de sites ayant la même énergie et non pas nécessairement la même structure et/ou la même coordination. Ce genre de site dans les verres fut aussi baptisé par Weber et Yen isochromate.

CHAPITRE 2

2. THÉORIE

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu des différents aspects théoriques utilisés dans cette thèse.

2.1 NIVEAUX ÉLECTRONIQUES DE L'ION EUROPIUM (III)

Tel que vu précédemment, les lanthanides possèdent une structure électronique particulière. Les électrons 4f sont blindés par des électrons ($5s^2 5p^6$). Ces électrons ont une extension radiale plus grande que les électrons 4f. Ceci explique pourquoi les terres rares exhibent des spectres de nature atomique. Les électrons 4f sont très peu perturbés par la charge des ligands qui l'entourent [38].

Si on considère que les couches électroniques complètes sont de symétrie sphérique, elles ne modifieront pas la position relative, de façon significative, des électrons 4f. L'Hamiltonien déterminant les niveaux d'énergies d'une configuration $4f^n$ s'écrit comme suit:

$$\mathcal{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) S_i \cdot l_i \quad (2.1.1)$$

ou N représente le nombre d'électrons 4f, Z^*e^2 la charge du blindage du noyau et $\xi(r_1)$ la fonction de couplage spin-orbite.

$$\xi(r_1) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_1} \frac{dU(r_1)}{dr_1} \quad (2.1.2)$$

où $U(r_1)$ est le potentiel où l'électron se déplace. Cet Hamiltonien se compose de quatre termes principaux. Le premier terme représente la somme de l'énergie cinétique de l'ensemble de tous les électrons. Le deuxième représente l'attraction Coulombienne, c'est-à-dire l'énergie potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau. Ces deux termes ne lèveront pas la dégénérescence de la configuration considérée car ils sont tous deux de symétrie sphérique. Le troisième terme représente la répulsion électrostatique entre les électrons, c'est-à-dire l'énergie potentielle de répulsion Coulombienne. Cette répulsion électrostatique a pour effet de provoquer l'éclatement de la configuration ^{2S+1}L , de multiplicité $2S+1$. Le quatrième terme représente le couplage spin-orbite, qui est la représentation d'une interaction magnétique, où ℓ_1 et s_1 sont les moments individuels d'orbitaux et de spin. L'interaction produit un éclatement des termes en niveau $^{2S+1}L_J$, chacun des niveaux J devenant $2J+1$. Pour ce qui

est de ces deux derniers termes, H_{RE} et H_{SO} , il existe deux cas limites en ce qui concerne leur valeur relative dans la théorie atomique. Le premier cas est lorsque $H_{RE} \gg H_{SO}$, nous avons un couplage de type Russel-Saunders, ou l'interaction spin-orbite n'est seulement qu'une petite perturbation dans la structure des niveaux d'énergie déterminés par diagonalisation de l'Hamiltonien H_{RE} . Le second cas limite est lorsque l'interaction Coulombienne est petite comparée à l'interaction spin-orbite, $H_{RE} \ll H_{SO}$. Nous avons un couplage de type j-j. Cependant, pour ce qui est des terres rares $H_{RE} \approx H_{SO}$ [38], le calcul des niveaux d'énergie demande donc des mathématiques plus complexes. Un traitement rigoureux du problème nécessite l'application d'un couplage de type intermédiaire [30,38-42]. Pour calculer les niveaux d'énergie en approximation de couplage intermédiaire, il faut calculer les éléments de matrice correspondant à l'Hamiltonien [38]:

$$H_1 = H_{RE} + H_{SO} \quad (2.1.3)$$

Les états d'ions libres obtenus, par diagonalisation des matrices énergétiques combinées (électrostatiques et spin-orbite) [41,43], ne sont plus des fonctions d'onde purement Russel-Saunders mais bien d'une combinaison linéaire de celles-ci de la forme [42]:

$$|f'' [\gamma SL]J\rangle = \sum_{\gamma SL} c(\gamma SL) |f^N \gamma SLJ\rangle \quad (2.1.4)$$

Dans ce type de couplage intermédiaire, le moment angulaire total "J" est un bon nombre quantique, par contre le moment de spin "S" et le moment orbital "L", ne le sont pas (cette dernière caractéristique est indiquée par des crochets). γ inclus tous les autres nombres quantiques nécessaires pour spécifier les différents états [42]. Le calcul détaillé des éléments de matrice pour H_{RE} et H_{SO} a été réalisé par Judd [43] et Wybourne [41]. Il ne sera donc pas développé dans cette thèse.

Toutes les interactions vues précédemment étaient des interactions internes d'un atome ou d'un ion dans une symétrie sphérique. Pour un atome ou un ion libre, il peut exister une symétrie sphérique qui dégénère chaque niveau en $2J+1$. Par contre, si l'ion est introduit dans un cristal, l'ion subit alors un champ électromagnétique inhomogène qui détruira la symétrie sphérique. Chaque niveau sera donc séparé sous l'influence du champ électrique produit par l'environnement. Ce champ électromagnétique inhomogène est produit par la distribution de charges provenant de

l'environnement local de l'ion. Normalement, l'environnement autour de l'ion terre rare possède une symétrie bien définie et inférieure à sphérique. Le degré à laquelle la dégénérescence $2J+1$ sera levée dépendra de la symétrie locale de l'ion terre rare (Tableau 2.1.1). Cette interaction est appelée le champ cristallin. On peut traiter l'interaction du champ cristallin comme étant une perturbation de l'ion libre [38,41]. Pour bien comprendre l'influence de ce champ cristallin, on doit appliquer le potentiel produit par le cristal sur la fonction d'onde de l'ion libre 4f. Un traitement détaillé sur le calcul du champ cristallin sera présenté à la section 2.4.

L'ion Eu^{3+} possède une configuration $4f^6$. Son niveau fondamental est 7F_0 . Dû à un nombre pair d'électrons, la dégénérescence $2J+1$ des composantes individuelles spin-orbite du multiplet 7F peut être totalement levée par le champ cristallin [80]. Il est à noter qu'aucun champ cristallin ne pourra faire éclater le niveau fondamental 7F_0 ainsi que le premier niveau excité 5D_0 de l'ion Eu^{3+} . La Figure 2.1.1 représente toutes les interactions provoquant l'éclatement des niveaux de l'ion Eu^{3+} .

2.2 RÈGLES DE SÉLECTION POUR L'ION Eu^{3+}

La probabilité qu'une transition radiative existe entre deux états a et b est proportionnelle au carré des éléments

Tableau 2.1.1

Éclatement des sous-niveaux électroniques pour diverses classes de groupes ponctuels [43].

| J = | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------|---|---|---|---|---|----|----|
| Icosaèdre | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 |
| Pentagonal ¹⁾ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 |
| Cubique ²⁾ | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 |
| Hexagonal ³⁾ | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 9 |
| Tétragonal ⁴⁾ | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 |
| Basse sym. ⁵⁾ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 |

1) D_{5h} , C_{5h} , C_{5v} , C_5 , D_5

2) O_h , O , T_d , T_h , T

3) D_{6h} , D_6 , C_{6h} , C_{6v} , C_{6h} , C_6 ,
 D_{3h} , C_{3h} , D_{3d} , D_3 , C_{3v} , S_6 , C_3

4) D_{4h} , D_4 , C_{4v} , C_{4h} , C_4 , D_{2d} , S_4

5) D_{2h} , D_2 , C_{2v} , C_{2h} , C_2 , S_2 , C_1

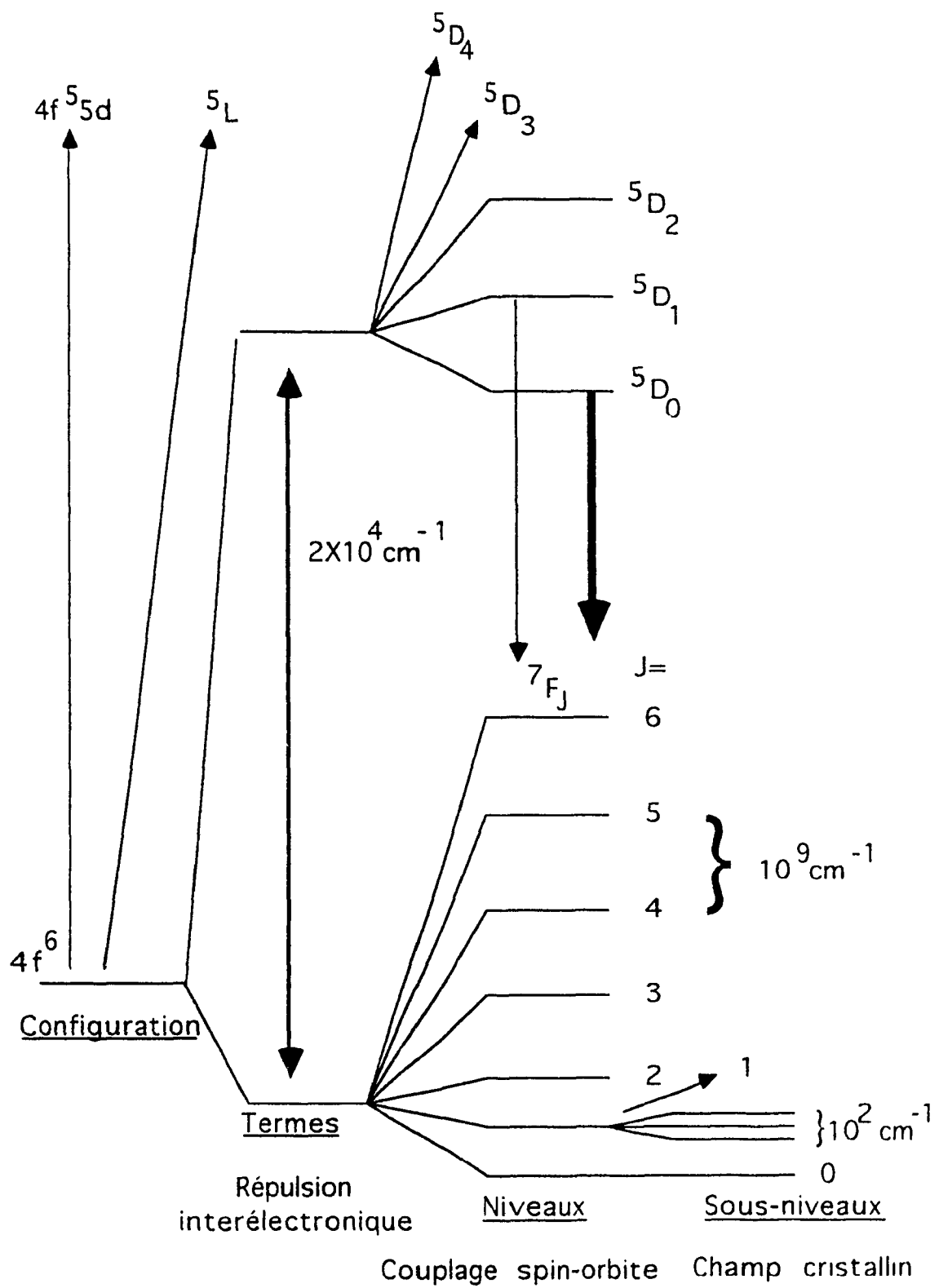


Figure 2.1.1 Éclatement des niveaux électroniques de Eu^{3+}

de matrice $\langle b | \mu \hat{\epsilon} | a \rangle$, où $\mu \hat{\epsilon}$ est l'opérateur approprié [45]. Pour une transition de nature dipolaire électrique, nous avons $\mu_e \hat{\epsilon}_E$ où

$$\mu_e = \sum e r_i \quad (2.2.1)$$

μ_e et $\hat{\epsilon}_E$ sont les unités du vecteur électrique polarisé parallèle au champ électrique E de la radiation. Pour une transition de nature magnétique, l'opérateur est $\mu_m \hat{\epsilon}_B$ où

$$\mu_m = \sum \frac{e}{2m} (\ell_i + 2S_i) \quad (2.2.2)$$

μ_m et $\hat{\epsilon}_B$ sont les unités du vecteur dans la même direction que le champ magnétique B de la radiation. Qu'une transition soit permise ou non et qu'elle sera son intensité, cela dépendra de ses éléments de matrice. Lorsque l'on considère une probabilité de transition, il est nécessaire d'évaluer les éléments de matrice de la forme $\langle b | \mu \hat{\epsilon} | a \rangle$. Les éléments de matrice seront non-nuls (transition permise) seulement si le produit direct des représentations irréductibles $\Gamma_{\mu \hat{\epsilon}} \times \Gamma_a$ contient la représentation irréductible Γ_b [38,46], ou bien sous une autre forme, à moins que le produit direct des représentations irréductibles $\Gamma_a \times \Gamma_b \times \Gamma_{\mu \hat{\epsilon}}$ contiennent la représentation totale de la symétrie, c'est-à-dire la

représentation identique Γ_1 [38,46]. C'est l'analyse de ces dernières qui nous permet de connaître les règles de sélection qui s'appliquent à ces transitions. Le theoreme de Wigner-Eckart nous permet d'évaluer ces éléments de matrice [45, 47]. Une démonstration très complète de ces calculs est présentée par Hüfner [38]. Il faut se rappeler que la valeur des éléments de matrice est directement reliée à la symétrie du site qu'occupe l'ion [38,46,48].

Ce sont les transitions entre les états $4f^n$ qui sont responsables du spectre optique observé pour l'ion Eu^{3+} malgré le fait que les transitions dipolaires électriques sont strictement interdites entre état de même parité (regle de sélection de Laporte). Les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques sont:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta L \leq 2l \quad \Delta J \leq 2l$$

Donc pour une configuration $4f$, $l=3$ alors:

$$\Delta L \leq 6 \quad \text{et} \quad \Delta J \leq 6$$

et de plus, si pour le niveau initial ou final de la transition, $J=0$, alors $\Delta J = 2, 4$ ou 6 . Les transitions observées s'expliquent par l'interaction interconfigurationnelle entre $4f$ et $4f^{(n-1)} 5d$. Ceci a pour effet de faire un mélange entre les fonctions d'onde paires

provenant de la configuration électronique $(4f^n)$ et les fonctions d'onde impaires de la configuration $(4f^{(n-1)} 5d)$ [45, 47]. Par ce mécanisme, les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques sont modifiées de telle sorte que la transition est permise. Cette transition est dite dipolaire électrique forcée [41]. Ce mécanisme existe seulement si l'ion occupe un site de symétrie sans centre d'inversion. Si l'ion Eu^{3+} occupe un site avec un centre d'inversion, alors le terme impair du champ cristallin n'existe pas. On ne peut donc pas modifier les règles de sélection. Dans ce cas seulement les transitions de type dipolaire magnétique sont observables [49]. Ceci résulte en une transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ beaucoup plus intense que les autres. On aura donc une émission plutôt orange. Dans le cas où Eu^{3+} est situé dans un site non-centrosymétrique où la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ prédomine, alors l'émission sera rouge [49].

Les règles de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques sont:

$$\begin{array}{llll} \Delta l = 0 & \Delta S = 0 & \Delta L = 0 & \Delta J = 0, \pm 1 \quad (J=0 \rightarrow J=0) \\ & & & \Delta M_J = 0 \quad (\text{polarisation } \sigma) \\ & & & \Delta M_J = \pm 1 \quad (\text{polarisation } \pi) \end{array}$$

Ces règles de sélection seront modifiées de telle sorte

qu'on pourra observer ces transitions. C'est la deviation du couplage Russell-Saunders mélangeant des fonctions d'onde de différents S et L qui lèveront partiellement les règles de sélection, $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$ car nous sommes en présence d'un couplage intermédiaire.

Si on observe quand même les autres transitions dans le spectre, elles sont dues aux perturbations de second ordre provoquées par les vibrations du réseau cristallin entourant l'ion Eu^{3+} . Elles sont visibles car les transitions de type dipolaire électrique sont naturellement de cinq à six fois plus intenses que les transitions dipolaires magnétiques [41, 45]. La transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ qui est strictement interdite par les règles de sélection ($J=0 \rightarrow J'=0$) pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques sera observable grâce à un mélange entre les différents états J (J-Mixing). Ce sont les fonctions d'onde d'état $J \neq 0$ qui seront mélangées aux états $J=0$ par le terme pair du champ cristallin [30]. Donc il est possible de tracer un tableau général des transitions observables pour l'ion Eu^{3+} .

| | | |
|---|-------------------------------------|------------|
| ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ | Interdite (si observée très faible) | "J-mixing" |
| ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_1$ | Dipolaire magnétique | |
| ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$ | Dipolaire électrique | |
| ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_{3,5}$ | Interdite (si observée très faible) | "J-mixing" |

Dans les verres, la contribution du dipôle magnétique et du quadrupôle électrique pour les transitions entre les états $4f$ est faible comparativement au dipôle électrique forcé. Ceci s'explique par le fait que dans les verres, l'ion terre rare est situé dans un site de basse symétrie [50].

2.3 SPECTROSCOPIE PAR AFFINEMENT DE RAIE

La technique de spectroscopie par affinement de raie prend essentiellement son importance dans l'analyse des spectres électroniques des verres. Les verres présentent un système assez désordonné de sorte que les ions activateurs dans la matrice vitreuse ont un environnement légèrement différent les uns par rapport aux autres. Ceci a pour effet que pour chacun des ions présents, ils auront leur propre niveau d'énergie associé. Il en résulte un élargissement inhomogène des spectres d'excitation et d'émission qui représentent non pas un site énergétique particulier mais bien une distribution de sites énergétiques. À ce stage, il faut bien spécifier qu'un site énergétique ne correspond pas nécessairement à un ensemble de sites de même coordination ou de même symétrie mais d'un ensemble de sites ayant la même énergie. C'est donc par l'utilisation d'un laser que nous pourrons, grâce à la monochromaticité du laser, sélectivement exciter qu'une

petite partie des ions dans la matrice vitreuse, ayant la même énergie correspondant à l'énergie d'excitation du laser.

Dans le cas où un échantillon solide tel que le verre subit une excitation à large bande spectrale (lampe), on observe un élargissement des bandes de façon inhomogène. Ces bandes larges ne sont en fait que l'enveloppe des raies homogènes de chacun des ions qui sont simultanément excités (Figure 2.3.1). Dans le cas des verres, cette largeur de bande dépasse facilement les 100 cm^{-1} [24,51]. Ces bandes inhomogènes représentent en fait la distribution statistique dans le verre de tous les sites énergétiques présents.

En théorie, la bande homogène devrait avoir une largeur infiniment petite. Cependant, de façon générale, la largeur homogène pour les ions terres rares peut atteindre quelques cm^{-1} à la température ambiante. L'élargissement de cette bande dépend de plusieurs facteurs: le principe d'incertitude d'Heisenberg relié à la durée de vie radiative du niveau excité, le champ cristallin local, le couplage électron-phonon, l'interaction ion-ion et l'effet thermique. Ce dernier est le plus prépondérant sur l'élargissement des raies homogènes. Il est de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1} à 10K et de plusieurs cm^{-1} à la température ambiante. Si on compare cet effet au principe d'incertitude d'Heisenberg, on constate aisément que ce dernier est minime en comparaison

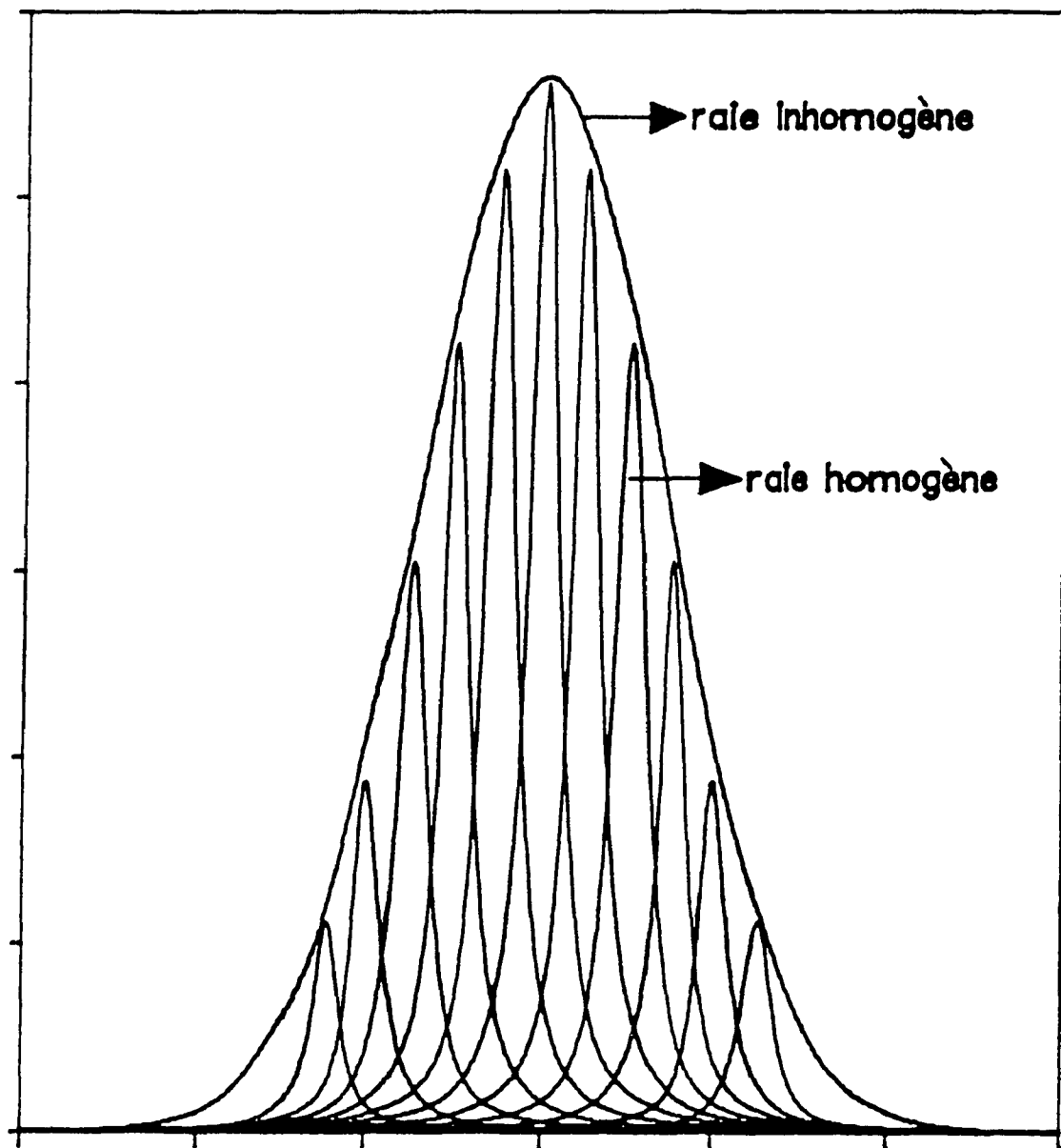


Figure 2.3.1 Largeur homogène et inhomogène de bandes spectrales.

avec l'effet thermique.

$$\Delta E \geq \hbar / \Delta t \quad (2.3.1)$$

ex: Si $\Delta t = 10^{-8}$ Sec. alors $\Delta E = 0.0005 \text{ cm}^{-1}$
 Si $\Delta t = 10^{-3}$ Sec. alors $\Delta E = 2.625 \times 10^{-11} \text{ J}$
 $= 1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$

Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation de sources à large bande spectrale telles que les lampes élargissent de façon inhomogène les bandes. L'utilisation d'un laser accordable de grande résolution nous permettra donc d'exciter de façon sélective dans la bande inhomogene un groupe d'ions ayant la même énergie.

La technique d'affinement de raie consiste donc à réduire l'élargissement, à affiner les spectres de fluorescence. En se référant à la Figure 2.3.2, nous sommes en mesure de bien comprendre la technique. Sur la Figure 2.3.2, nous représentons l'excitation d'un ion Eu^{3+} de son

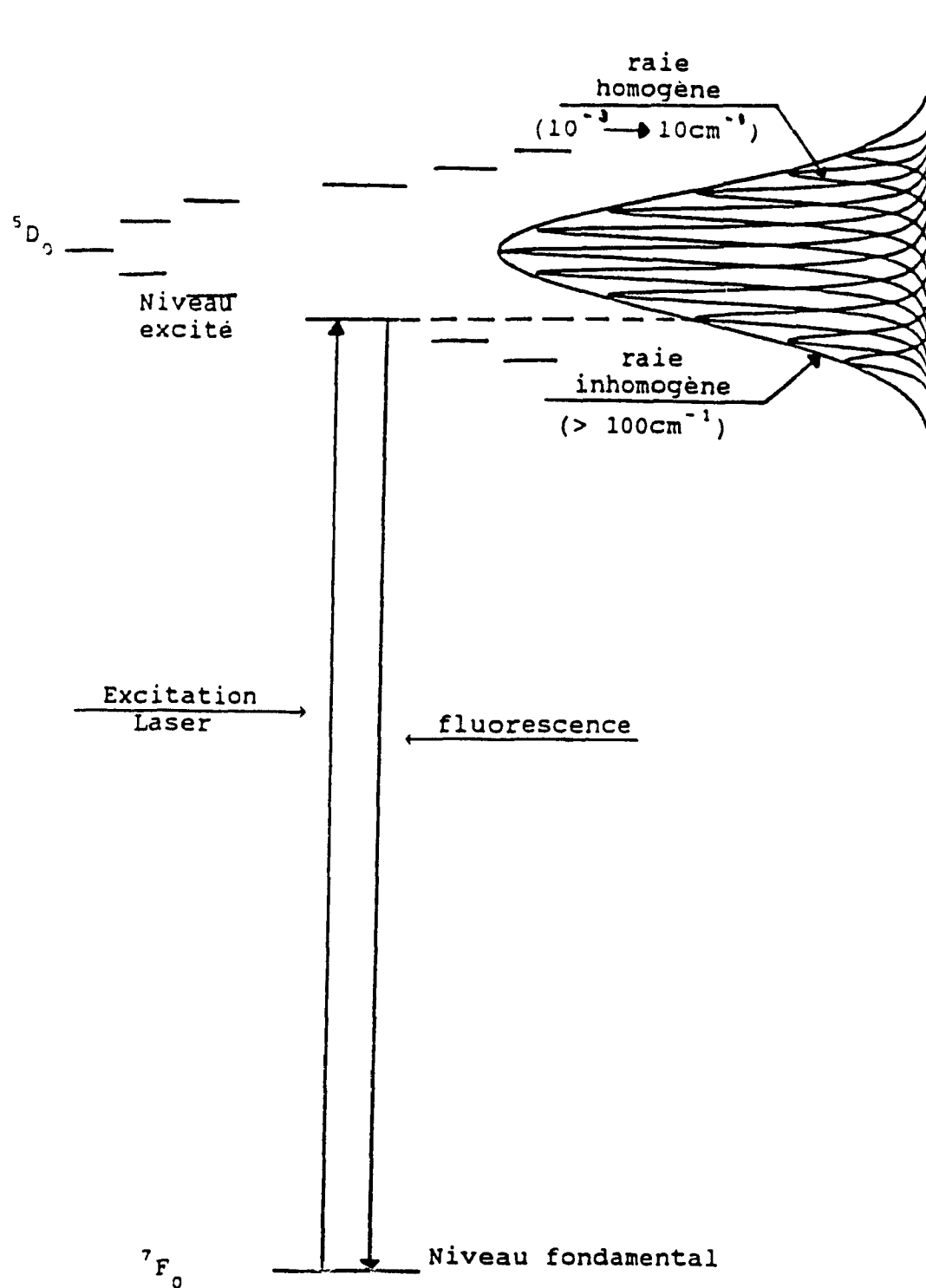


Figure 2.3.2 Schematisation de la technique d'affinement de raie dans les verres.

niveau fondamental 7F_0 à son premier niveau excité bD_0 . La présence de plusieurs différents niveaux excités bD_0 représentent les différents sites énergétiques que l'on peut trouver à l'intérieur du verre. Donc à l'aide d'un laser accordable (Rhodamine 6G), à haute résolution, nous excitons sélectivement un des sites énergétiques. Les ions excités sont donc seulement les ions qui ont la même énergie que le laser incident. Ces ions ainsi excités se déexcitent vers leur état fondamental (7F_0) en émettant une raie de largeur plus faible que la bande inhomogène, il y a donc affinement de la raie. Dans le cas où $\Delta\nu_{\text{laser}}$ est inférieur à $\Delta\nu_{\text{homo.}}$, alors la transition optique observée peut refléter la vraie largeur homogène de la transition. On peut calculer cette largeur de bande par la relation donnée par Weber et Brawer [52].

$$\Delta\nu_{\text{FLN}} = 2 \Delta\nu_{\text{HOMO.}} + \Delta\nu_{\text{LASER}} \quad (2.3.2)$$

Cependant ce cas idéal n'est pas observé dans la pratique. La bande est souvent plus large que ce que l'on trouve par l'Équation 2.3.2. Il y a fondamentalement trois causes à l'élargissement des bandes d'émission. La première provient du colorant utilisé dans le laser accordable. La Rhodamine 6G possède un très haut gain intrinsèque ce qui rend quasi impossible d'éliminer l'émission de la bande large non accordée due à la super-radiance [25]. Il y a également la coïncidence accidentelle [53] et aussi la

migration de l'énergie d'excitation. Malgré tout il n'en demeure pas moins que $\Delta\nu_{\text{FLN}} < \Delta\nu_{\text{INHOMO.}}$. La Figure 2.3.2 nous donne une image très claire de la technique d'affinement de raies.

Le choix de Eu^{3+} comme sonde structurale est guidé par quatre caractéristiques importantes:

1. Les niveaux excités de Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$) sont tous dans le visible et peuvent facilement être excités par des colorants accordables facilement accessibles (Rhodamine 6G, Coumarine 6) ou bien par la bande 514.5 nm d'un laser ion argon.
2. L'ensemble du spectre de l'ion Eu^{3+} composé des transitions $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1$,
 $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_4$
 $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_6$ est tout situé dans la région visible du spectre électromagnétique.
3. La structure simple de son diagramme de niveau d'énergie (Figure 2.1.1) rend l'interprétation des spectres beaucoup plus simple.
4. La transition $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ n'est pas décomposable par aucun champ cristallin ($J=0 \longrightarrow J'=0$) ce qui implique que le nombre de transition

${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ trouvé correspondra nécessairement au nombre de site énergétique dans l'échantillon. De plus, cette transition est située dans une région (579 nm) où l'emploi de la Rhodamine 6G comme colorant accordable est tout à fait indiqué. La Rhodamine 6G présente actuellement les meilleures caractéristiques qu'un colorant accordable puisse avoir.

2.4 CALCUL DES PARAMÈTRES DU CHAMP CRISTALLIN ET DE LA FORCE DU CHAMP CRISTALLIN

La Figure 2.4.1 nous indique différentes méthodes de calcul pour trouver les paramètres du champ cristallin. A partir du modèle d'une charge ponctuelle, nous avons utilisé la méthode développée par Stevens [54] c'est-à-dire en utilisant les opérateurs équivalents, mieux connus sous le nom de "Stevens Operator Equivalent". Dans la présente démonstration, nous partirons avec le potentiel d'une charge ponctuelle soumise à un champ électrique pour calculer nos paramètres, B_{nm} .

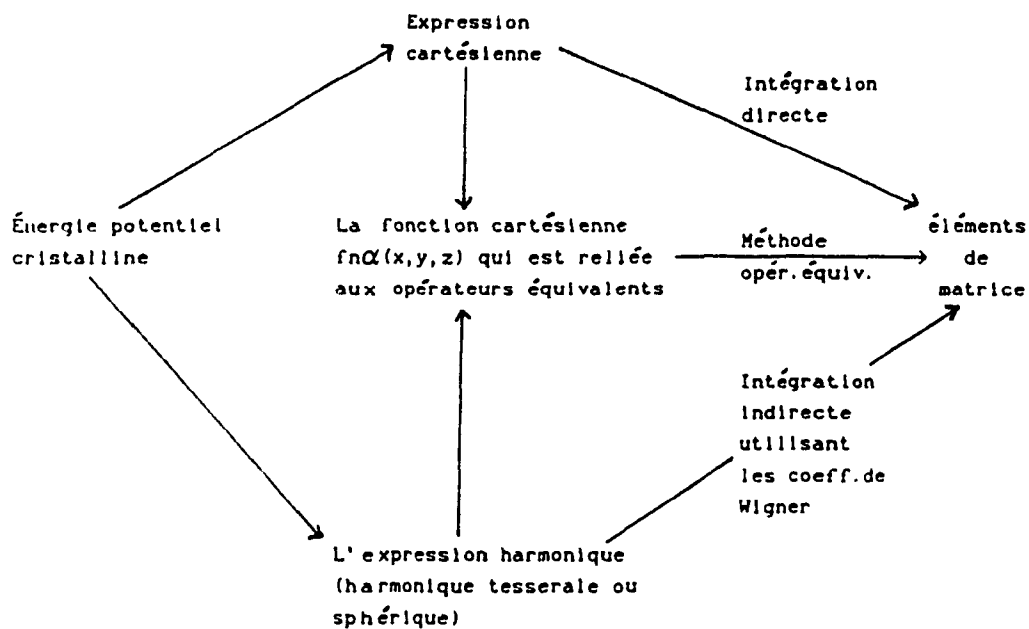


Figure 2.4.1 Différentes méthodes de calcul des éléments de matrice.

Avant d'amorcer le calcul, il est nécessaire de définir l'Hamiltonien perturbateur (l'Hamiltonien du champ électrique cristallin) \mathcal{H}_c .

$$\mathcal{H}_c = -\sum_i |e| V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.4.1)$$

Soit $f(x, y, z)$ une fonction cartésienne, pour trouver l'opérateur équivalent d'un terme comme $\sum_i f(x_i, y_i, z_i)$ que l'on trouve dans \mathcal{H}_c , on devra remplacer x, y et z par

J_x , J_y et J_z respectivement (commutation non possible entre eux). Ceci est possible en remplaçant le produit de x , y , z par une expression représentant toutes les combinaisons possibles de J_x , J_y et J_z divisé par le nombre total de combinaisons possibles. De cette façon, un opérateur est créé avec les mêmes propriétés de transformation sous rotation tout comme le potentiel. Par exemple:

$$\sum_1 (3z_1^2 - r_1^2) \equiv \alpha_J < r^2 > [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J < r^2 > O_2^0$$

$$\sum_1 (x_1^2 - y_1^2) \equiv \alpha_J < r^2 > [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_J < r^2 > O_2^2$$

$$\sum_1 x_1 y_1 \equiv \alpha_J < r^2 > [(J_x J_y + J_y J_x)/2]$$

$$\sum_1 (x_1^4 - 6x_1^2 y_1^2 + y_1^4) = \sum_1 \left\{ \left[(x_1 + iy_1)^4 + (x_1 - iy_1)^4 \right] / 2 \right\}$$

$$\equiv \beta_J < r^4 > -\frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4] = \beta_J < r^4 > O_4^4$$

où $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$

Ainsi de cette façon, la transformation des coordonnées cartésiennes en coordonnées sphériques est effectuée. Si on définit le potentiel électrostatique $V(r, \theta, \phi)$ au point (r, θ, ϕ) , nous avons:

$$V (r, \theta, \phi) = \sum \frac{q_j}{| (R_j - r) |} \quad (2.4.2)$$

où q_j est la charge du $j^{\text{ème}}$ ion voisin situé à une distance R_j de l'origine. Si l'ion magnétique a une charge q_i au point (r_i, θ_i, ϕ_i) , alors l'énergie potentielle cristalline perturbatrice sera:

$$W_C = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{| (R_j - r_i) |} \quad (2.4.3)$$

Passons maintenant à l'évaluation du potentiel électrique cristallin près de l'ion magnétique en terme d'harmoniques sphériques. Pourquoi devons-nous utiliser les coordonnées sphériques et non cartésiennes? En voici les raisons:

- 1- Une formule générale peut facilement être dérivée.
- 2- C'est beaucoup plus facile de calculer les éléments de matrice de l'énergie potentielle sous cette forme.

Ceci permet d'exprimer l'angle ω entre les deux vecteurs r et R en terme d'angle polaire (θ_i, ϕ_i) et (θ_j, ϕ_j) :

$$P_n^0 (\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^n Y_n^{-m} (\theta_j, \phi_j) Y_n^m (\theta_i, \phi_i) \quad (2.4.4)$$

P_n^0 représente le polynome de Legendre et Y_n^m l'harmonique sphérique. Les fonctions de Legendre ont été tabulées par Hutchings [55]. Sachant que:

$$\left. \begin{aligned} P_n^0(\mu) &= \left(\frac{1}{2^n} n! \right) \left(\frac{d^n}{d\mu^n} \right) \left(\mu^2 - 1 \right)^n \\ P_n^{|m|}(\mu) &= \left(1 - \mu^2 \right)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d^{|m|}}{d\mu^{|m|}} \right) P_n^0(\mu) \end{aligned} \right\} \mu = \cos \theta \quad (2.4.5)$$

alors on peut définir l'harmonique sphérique comme suit:

$$Y_n^m(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{(n+|m|)}{2}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times$$

$$P_n^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (2.4.6)$$

On peut retrouver la valeur des différentes harmoniques sphériques en se référant à Hutchings [55]. Maintenant si on revient au potentiel $V(r, \theta, \phi)$ au point (r, θ, ϕ)

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|} \quad (2.4.7)$$

si ω représente l'angle entre R et r et si $R > r$, alors:

$$\frac{1}{|(R_j - r)|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0 (\cos \theta) \quad (2.4.8)$$

V peut s'exprimer directement en harmonique sphérique par le théorème des additions des harmoniques sphériques:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j q_j \sum_n \frac{r^n}{R^{(n+1)}} \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) Y_n^{-m}(\theta, \phi) \quad (2.4.9)$$

Donc

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_n \sum_{m=-n}^n r^n \gamma'_{nm} Y_n^m(\theta, \phi) \quad (2.4.10)$$

où

$$\gamma'_{nm} = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{q_j}{R^{(n+1)}} (-1)^n Y_n^{-m}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.4.11)$$

Mais si on veut éviter d'utiliser la partie imaginaire dans les calculs, on définit une harmonique Tesserales pour laquelle

$$Z_{n0} = Y_n^0 \quad (2.4.12)$$

$$\left. \begin{aligned} Z_{nm}^c &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m \right] \right) \\ Z_{nm}^s &= \left(\frac{i}{\sqrt{2}} \left[Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m \right] \right) \end{aligned} \right\} \quad m > 0 \quad (2.4.13)$$

$$Z_{n0} = Y_n^0$$

$$Z_{nm}^c = \left[\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \frac{\cos m\theta}{\sqrt{\pi}} \quad (2.4.14)$$

$$Z_{nm}^s = \left[\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \right]^{1/2} P_n^m(\cos \theta) \frac{\sin m\theta}{\sqrt{\pi}} \quad (2.4.15)$$

Alors:

$$P_n^0(\cos \omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(r) Z_{n\alpha}(R) \quad (2.4.16)$$

et

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} r^n \sum_{m=0}^n (\gamma_{nm}^c Z_{nm}^c + \gamma_{nm}^s Z_{nm}^s) \quad (2.4.17)$$

$$\gamma_{nm}^c = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j Z_{nm}^c \frac{(\theta_j, \phi_j)}{R^{(n+1)}} \quad (2.4.18)$$

$$\gamma_{nm}^s = \sum_j \frac{4\pi}{(2n+1)} q_j Z_{nm}^s \frac{(\theta_j, \phi_j)}{R^{(n+1)}} \quad (2.4.19)$$

$$H = - \sum_i |e| V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.4.20)$$

Afin d'utiliser les opérateurs équivalents, il faut définir une fonction cartésienne $f_{n,m}^{c,s}(x, y, z)$ qui est reliée à $Z_{n,m}^{c,s}(x, y, z)$.

$$Z_{nm}^c = \text{cte } f_{nm}^c / r^n \quad (2.4.21)$$

$$Z_{nm}^s = \text{cte } f_{nm}^s / r^n \quad (2.4.22)$$

Cette fonction $f_{n,m}^{c,s}(x, y, z)$ est directement reliée aux

opérateurs équivalents $O_{n,m}^{c,s}$ par la relation

$$\sum_1 f_{nm}^{c,s}(x_1, y_1, z_1) \equiv \theta_n \langle r^n \rangle O_{nm}^{c,s} \quad (2.4.23)$$

où θ_n est le facteur multiplicatif de l'opérateur équivalent

$$n = 2, 4, 6 \quad \theta_2 = \alpha_J \quad \theta_4 = \beta_J \quad \theta_6 = \gamma_J$$

Nous savons que:

$$-|e| V(x, y, z) = \sum_{nm} A_{nm}^{c,s} f_{nm}^{c,s}(x, y, z) \quad (2.4.24)$$

et que

$$A_{nm}^{c,s} = \gamma_{nm}^{c,s} \times (-|e|) \times \text{facteur numérique} \quad (2.4.25)$$

Donc si on revient à l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_c = -|e| \sum_1 V(x_1, y_1, z_1) \quad (2.4.26)$$

alors

$$\mathcal{H}_c = -|e| \sum_l \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n r_l^n \left[\gamma_{nm}^c Z_{nm}^c(\theta_l, \phi_l) + \gamma_{nm}^s Z_{nm}^s(\theta_l, \phi_l) \right] \quad (2.4.27)$$

alors

$$\mathcal{H}_c = \sum_l \sum_{nm} A_{nm}^{c,s} f_{nm}^{c,s}(\alpha_l, \psi_l, \varphi_l) = \sum_{nm} \left[A_{nm}^{c,s} \langle r^n \rangle \theta_n \right] O_{nm}^{c,s} \quad (2.4.28)$$

Plus généralement, \mathcal{H}_c s'écrit

$$\mathcal{H}_c = \sum_n \sum_m \theta_j^{(n)} \left[B_{nm}^c O_{nm}^c + B_{nm}^s O_{nm}^s \right] \quad (2.4.29)$$

en sachant que

$$B_{nm} = A_{nm} \langle r^n \rangle \quad (2.4.30)$$

et $\theta_j^{(n)} = \alpha_j, \beta_j, \gamma_j \quad n = 2, 4, 6$

Ces paramètres de champ cristallin sont directement reliés à la symétrie qu'occupe l'ion Eu^{3+} dans un site énergétique particulier. Le Tableau 2.4.1 représente la relation qui existe entre la symétrie et les paramètres du

Tableau 2.4.1

Paramètres de champ cristallin B_{km} non nuls pour les 32 groupes pointaux [43].

| Groupe pointal | Paramètres B_{km} non nuls |
|--|--|
| C_1, C_i | Tous les B_{km} (B_{21} réel) |
| C_2 C_s C_{2h} | $B_{20}, RB_{22}, B_{40}, B_{42}, B_{60}, B_{62}, B_{64}, B_{66}$ |
| D_2 C_{2v} D_{2h} | $B_{20}, RB_{22}, B_{40}, RB_{42}, RB_{44}, B_{60}, RB_{62}, RB_{64}, RB_{66}$ |
| C_4 S_4 C_{4h} | $B_{20}, B_{40}, RB_{44}, B_{60}, B_{64}$ |
| D_4, C_{4v} D_{2d}, D_{4h} | $B_{20}, B_{40}, RB_{44}, B_{60}, RB_{64}$ |
| C_3, S_6 | $B_{20}, B_{40}, RB_{43}, B_{60}, B_{63}, B_{66}$ |
| D_3 C_{3v} D_{3d} | $B_{20}, B_{40}, RB_{43}, B_{60}, RB_{63}, RB_{66}$ |
| C_6, C_{3h} C_{6h}, D_6 C_{6v}, D_{3h} D_{6h} | $B_{20}, B_{40}, B_{60}, RB_{66}$ |
| T, T_d, T_h O, O_h | $B_{40}, RB_{44}, B_{60}, RB_{64}$ |

champ cristallin, c'est-à-dire quels paramètres définissent une symétrie particulière.

À partir de ces paramètres de champ cristallin B_{nm} , il nous est possible de calculer la force du champ cristallin. Il est en effet possible d'obtenir une mesure quantitative de la force de l'interaction du champ cristallin avec un ion terre rare par la relation suivante [56].

$$S = \left\{ -\frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left[B_{k0}^2 + 2 \sum_{m>0} (R B_{km}^2 + I B_{km}^2) \right] \right\}^{1/2} \quad (2.4.31)$$

Cette mesure est en relation directe avec la séparation des niveaux due au champ cristallin. Donc plus la séparation est grande et plus la force du champ cristallin sera élevée.

2.5 LES PARAMÈTRES D'INTENSITÉ DE JUDD-OFELT

La théorie développée par Judd [57] et Ofelt [58] sur l'approximation d'un champ statique permet d'obtenir des paramètres Ω_t qui sont directement reliés à l'intensité des bandes d'absorption et d'émission. Ces paramètres permettent ainsi de prédire l'intensité des pics d'un spectre et donnent des informations sur la covalence entre

les ions qui forment un complexe [59]. Ces mêmes paramètres permettent aussi de pouvoir calculer la probabilité de l'émission spontanée d'un niveau et par le fait même, le temps de déclin fluorescent de ce dernier. On assume également que les paramètres Ω_i émergent directement du champ cristallin; cependant, ils tiennent également de la contribution du mélange causée par les vibrations du réseau [38].

L'intégrale du coefficient d'absorption $\int k(\lambda) d\lambda$, provenant d'une transition dipolaire électrique forcée, d'une configuration électronique $4f^n$, d'un ion terre rare dans un réseau cristallin peut s'écrire [60-62]:

$$\int k(\lambda) d\lambda = \frac{\rho}{3ch} \frac{8\pi^3 \bar{\lambda}}{9n} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \left| \sum_{i,j} \langle i | P | j \rangle \right|^2 \quad (2.5.1)$$

où ρ est la densité de l'ion terre rare dans le réseau [60-62], c'est-à-dire le nombre d'ion par cm^3 et n l'indice de réfraction, P étant l'opérateur du moment dipolaire électrique.

En se basant sur l'analyse de Judd [57], l'intégrale totale du coefficient d'absorption pour une transition

dipolaire électrique forcée entre un niveau initial J et final J' peut s'écrire:

$$\int_{\text{bande}} k(\lambda) d\lambda = \frac{\rho}{3} \frac{8\pi^3}{ch} \frac{c^2}{(2J+1)} \frac{\bar{\lambda}}{n} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9} \right] S \quad (2.5.2)$$

où $2J + 1$ est la multiplicité du niveau le plus bas. Le facteur $(n^2 + 2)^2 / 9$ représente la correction de l'indice de réfraction due au champ local [59]. Le paramètre S, ("line strength") est défini comme suit [60]:

$$S = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \quad | \langle (S,L) J \| U^t \| (S',L') J' \rangle |^2 \quad (2.5.3)$$

ou bien en simplifiant l'écriture:

$$S = \sum_t \Omega_t \quad | U^t |^2 \quad (2.5.4)$$

où $\| U^t \|^2$ représente les éléments de matrice doublement réduits de l'opérateur tensoriel unitaire qui sont calculés de façon approximative pour un couplage intermédiaire. En calculant l'aire sous la courbe, on détermine ainsi l'intégrale $\int k(\lambda) d(\lambda)$ (2.5.2). Connaissant toutes les autres valeurs, il est donc facile de déterminer la valeur de S. Par la suite, connaissant S, il est

introduit dans l'Équation 2.5.4. De très bonnes valeurs de $\| U^t \|^2$ ont été calculées et tabulées par Carnall [63]. On peut donc ainsi trouver nos paramètres de Judd-Ofelt Ω_t .

La mesure d'intensité d'une bande d'absorption est principalement reliée à la force de l'oscillateur P qui provient de la transition dipolaire électrique forcée [64]. En s'appuyant sur la théorie de Judd-Ofelt, la force de l'oscillateur peut être exprimée en terme des trois paramètres phénoménologiques Ω_t [64].

$$P = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h (2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U^t|_{t=2,4,6}^2 \quad (2.5.5)$$

où $2J + 1$ est la multiplicité du niveau le plus bas; n est l'indice de réfraction; m est la masse de l'électron et σ est la position du pic d'absorption (cm^{-1}). Connaissant les valeurs $\| U^t \|^2$ [63] et les valeurs de Ω_t calculées à partir de l'Équation 2.5.4, il est donc facile de calculer P . Les trois coefficients Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 contiennent implicitement les termes du champ cristallin de symétrie impaire, l'intégrale de la partie radiale et les dénominateurs de perturbation [60-62]. Ces coefficients, qui sont indépendants du nombre quantique électronique et du niveau fondamental de la configuration $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} , peuvent être considérés comme des paramètres

phénoménologiques caractérisant la probabilité de transition radiative sans la configuration du niveau fondamental. La description de la transition "line strength" seulement en terme de trois paramètres d'intensité est possible parce que nous considérons une moyenne du moment dipolaire sur l'éclatement des composantes Stark dans le champ cristallin et nous assumons que les composantes Stark du multiplet J initial sont toutes également occupées. Cette dernière condition n'est généralement pas atteinte à des températures près de 300°K, mais l'approximation demeure généralement valide pour des ions dans des sites de basse symétrie et de basse coordination [59].

En analysant le spectre d'émission, la probabilité de transition spontanée (A) peut être calculée à partir des paramètres de Judd-Ofelt, Ω_t , comme suit:

$$A = \frac{64\pi^4 e^2 \sigma^J}{3h (2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |U^t|^2 \quad (2.5.6)$$

où cette fois-ci, $2J + 1$, est la multiplicité du niveau émettant et σ est la position du pic de fluorescence (cm^{-1}) [51]. La somme de A représente la probabilité de transition spontanée totale pour un déclin radiatif d'un niveau initial [61]. La durée radiative de ce niveau excité, $\tau_{\text{rad.}}$ est donc la réciproque de la somme de A,

$$\tau_{\text{rad.}} = \left\{ \sum_{S, L, J} A[(S' L') J'; (\bar{S}, \bar{L}) \bar{J}] \right\}^{-1} \quad (2.5.7)$$

où

$$\tau_{\text{rad.}} = \sum A^{-1} \quad (2.5.8)$$

Pour un ion lanthanide, la variation de Ω_t avec l'environnement est déterminée par le paramètre de champ cristallin A_{tp} [30]. Les paramètres A_{tp} sont les termes du champ cristallin impair non-nul pour une symétrie C_{2v} avec $t=1,3,5,7$ et p étant pair. Ces termes de champ cristallin non-nuls sont calculés par:

$$A_{tp} = (-1)^p \left\{ \frac{(t-p)!}{(t+p)!} \right\}^{1/2} \sum_j g_j \frac{e^2}{\rho_j^{t+1}} P_t^p(\cos \alpha_j) \exp(-ip\beta_j) \quad (2.5.9)$$

où g_j est la charge du ligand localisée à une position $(\rho_j, \alpha_j, \beta_j)$ dans un système de coordonnées sphériques [73]. Ces paramètres dépendent de la position (disposition angulaire et la distance) et de la charge des ligands qui entourent

l'ion terre rare. Il a été observé à plusieurs reprises que Ω_2 variait énormément avec l'environnement [30,59-61].

L'insensibilité relative de Ω_4 et Ω_6 avec l'environnement a cependant été douteuse jusqu'à ce que soit bien connue que le paramètre de champ cristallin $A_{t,p}$ [30,65], du moins quand il est calculé à partir du modèle de la charge ponctuelle, est très sensible à la position des ligands. Il a cependant été argumenté que la partie angulaire des fonctions 4f peut être modifiée par la covalence et ceci affecte partiellement Ω_2 [66].

2.6 LA DIFFUSION RAMAN À BASSE FRÉQUENCE

La diffusion Raman à basse fréquence ($\leq 200 \text{ cm}^{-1}$) est une excellente technique pour étudier l'ordre à courte et à longue distance dans les matériaux amorphes [67-70]. La diffusion Raman à basse fréquence de la lumière est due aux modes de vibration lesquels émergent du désordre. À cause des courtes distances de corrélation, il se produit une rupture des règles de sélection et le spectre à basse fréquence du matériel amorphe est dominé par un pic qu'on appelle un pic de Boson [67-70]. Duval et al. [69] ont démontré, en plus du pic de Boson, une bande Stoke et anti-Stoke qui apparaît très près de la ligne Rayleigh. Ces bandes sont reliées à la fréquence des modes propres des

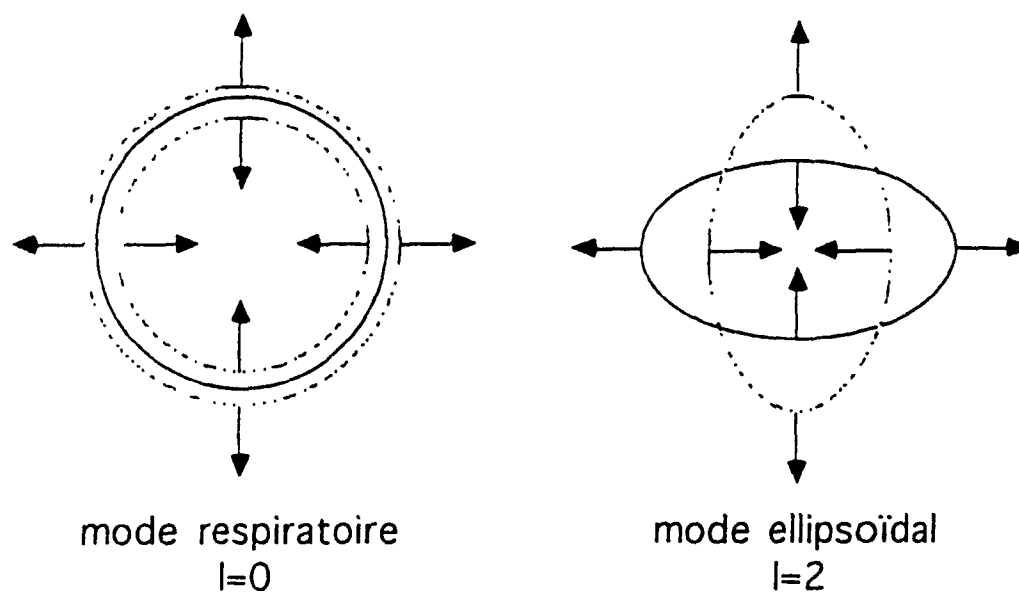
microcristaux dans la matrice vitreuse. L'Équation du mouvement d'un corps élastique isotrope est donnée par l'Équation d'onde de Helmholtz suivante:

$$\rho \partial_t^2 D = (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot D) + \mu \nabla^2 D \quad (2.6.1)$$

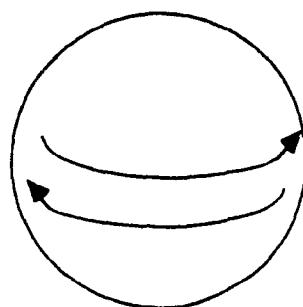
où D est le vecteur de déplacement atomique dans un repère cartésien, ρ la densité et λ et μ sont les constantes de Lamé. La solution de l'Équation 2.6.1 donne une série d'Équation caractéristique pour une sphère vibrante [71], pour lesquelles existent deux types de mode distinctifs: sphéroïdal et torsionnel. Le mode sphéroïdal est caractérisé par un nombre quantique de moment angulaire $\ell=0$ ou $\ell=2$, lequel correspond respectivement à un mode respiratoire et ellipsoïdal (Figure 2.6.1) [72]. Ces modes sont actifs en Raman. Le mode torsionnel actif en Raman est caractérisé par un nombre quantique de moment angulaire $\ell=2$.

L'intensité Raman $I(\omega)$ s'écrit habituellement sous la forme [73]

$$I(\omega) = C(\omega) R(\omega) (n(\omega) + 1) / \omega \quad (2.6.2)$$



Modes Sphéroïdaux



mode torsionnel
 $l=2$

Figure 2.6.1 Modes vibratoires d'une particule sphérique

où $C(\omega)$ définit le couplage entre l'onde lumineuse et la vibration, $R(\omega)$ est la densité d'état vibrationnel Raman et $(n(\omega) + 1)$ le facteur de Bose pour la diffusion Stoke. En partant du modèle développé par Martin et Brening [67], on peut dériver le facteur $C(\omega)$ de sorte que:

$$C(\omega) \propto \omega^2 e^{(-\omega\sigma/v)^2} \quad (2.6.3)$$

où v est la vitesse du son dans le milieu et 2σ est la longueur de corrélation structurale. Malgré la nature désordonnée bien connue des verres, il nous est possible d'associer le pic de Boson à un certain ordre dans le verre, longueur de corrélation structurale. Des récentes études faites par Duval et al. [74], ont permis de constater que le pic de Boson était en fait une représentation du maximum de la densité d'états effective $R(\omega)$. Ceci a également été observé par la diffraction aux neutrons [75]. Donc en se basant sur cette interprétation, un déplacement vers les basses fréquences correspond à une augmentation de la taille de l'unité structurale [72]. Ces unités structuraux sont des entités avec une certaine longueur de corrélation et ceux-ci constituent le verre. La nature désordonnée des verres est perturbée par des défauts qui séparent la structure sous forme d'unités structuraux. Les liens entre les atomes de deux unités structuraux voisins sont certainement plus faibles que les liens à l'intérieur de l'unité structurale. En conséquence, on peut donc

distinguer deux types de dynamique vibrationnelle; un régime à basse énergie relié au mouvement des unités structuraux, un par rapport à l'autre, et un régime à plus haute énergie relié aux vibrations à l'intérieur de l'unité structurale. Le mode de vibration de plus basse énergie à l'intérieur de l'unité structurale a une fréquence ω_0 laquelle est reliée à la taille de l'unité structurale par: [69,76]

$$\omega_0 = Sv / 2a C \quad (2.6.4)$$

où v est la vitesse du son dans le milieu (ms^{-1}), C est la vitesse de la lumière en (ms^{-1}), S est la facteur de forme, ω_0 est la position du pic de Boson (cm^{-1}) et $2a$ est la taille de l'unité structurale (diamètre). Il est à noter que le facteur S est compris entre 0.5 et 0.8, (0.8 étant pour une sphère parfaite et 0.5 pour une forme linéaire). Par conséquent, si la longueur d'onde de vibration est très supérieure à la moyenne de $2a$, c'est que nous sommes délocalisés dans le verre. À l'autre extrême, si la longueur d'onde des vibrations est plus petite que $4a$ [74], alors nous sommes à l'intérieur de l'unité structurale. Les trois types de vibration qu'on peut observer dans une particule sphérique sont représentés à la Figure 2.6.1 [72]. La fréquence des différents modes de vibration d'une particule sphérique est inversement proportionnelle au diamètre de la particule [69]. Il est à remarquer également

que les modes de vibration sphéroïdales sont pratiquement égaux au mode torsionnel [69].

2.7 SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres tirent leur origine de la polarisation électronique causée soit par une source lumineuse ultraviolette ou visible. Si une molécule est irradiée par une lumière incidente, une lumière de fréquence ν (diffusion Rayleigh) aussi bien que $\nu \pm \nu_1$ (diffusion Raman) est émise (ν_1 représente une fréquence vibrationnelle). Cette fréquence vibrationnelle est observée comme étant un déplacement Raman par rapport à la fréquence incidente ν dans la région ultraviolette ou visible [77].

Même si la diffusion Raman est beaucoup plus faible que la diffusion Rayleigh (par un facteur de 10^{-3} à 10^{-4}), il est possible de l'observer en utilisant une source excitante puissante. Dans le passé, l'emploi d'une lampe au mercure était utilisée pour observer la diffusion Raman. Récemment, l'application des lasers a permis d'éliminer d'importants inconvénients de l'utilisation de la lampe au mercure en donnant une panoplie plus grande de longueur d'onde utilisable.

L'origine des spectres Raman peut s'expliquer par la

théorie classique élémentaire. Si l'on considère une onde lumineuse de fréquence ν avec la force d'un champ électrique E , alors lorsque E fluctue à la fréquence ν , on peut écrire [77]:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.7.1)$$

où E_0 est l'amplitude et t le temps. Si une molécule diatomique est irradiée avec cette lumière, le moment dipolaire P est induit.

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.7.2)$$

Ici α est une constante de proportionnalité et est appelé la polarisation. Si la molécule vibre à une fréquence ν_1 , le déplacement nucléaire q est écrit :

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad (2.7.3)$$

où q_0 est l'amplitude vibrationnelle. Pour une petite amplitude de vibration, α est une fonction linéaire de q . Donc on peut écrire :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (2.7.4)$$

ici α_0 est la polarisation à la position d'équilibre et $(\partial\alpha/\partial q)_0$ est la vitesse de changement de α par rapport au changement dans q , évalué à la position d'équilibre. Si l'on combine l'Équation 2.7.1, 2.7.2 et 2.7.3, nous avons :

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.7.5)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_1 t \quad (2.7.6)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \left[\cos \left\{ 2\pi(\nu + \nu_1) t \right\} + \cos \left\{ 2\pi(\nu - \nu_1) t \right\} \right] \quad (2.7.7)$$

Selon la théorie classique, le premier terme décrit un dipôle oscillant lequel émet une lumière de fréquence ν (diffusion Rayleigh). Le second terme donne la diffusion Raman de fréquence $\nu + \nu_1$ (anti-Stoke) et $\nu - \nu_1$ (Stoke). Si $(\partial\alpha/\partial q)_0$ est nul, alors le second terme disparaît. Alors la vibration n'est pas active en Raman à moins que la polarisation change durant la vibration [77].

La Figure 2.7.1 illustre le mécanisme de la diffusion Raman. Dans le cas d'une bande Stoke, la molécule à $\nu=0$ est excitée à l'état $\nu=1$ en diffusant de la lumière à une fréquence $\nu - \nu_1$. Les bandes anti-Stoke viennent de la molécule qui est initialement dans l'état $\nu=0$. En autant que la population en molécule est plus grande à $\nu=0$, alors a

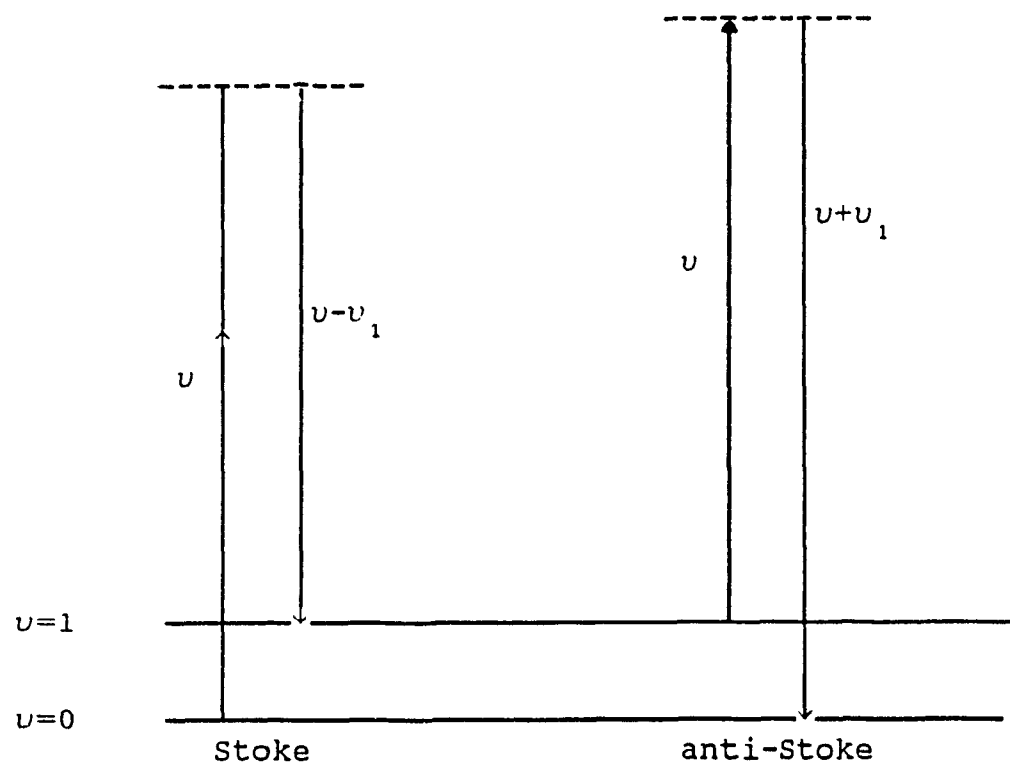


Figure 2.7.1 Représentation du mécanisme de diffusion Raman.

$\nu=1$ (Maxwell-Boltzmann distribution law) la bande Stoke sera toujours plus intense que la bande anti-Stoke.

CHAPITRE 3

3. EXPÉRIMENTATION

3.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Des verres de métaphosphate de composition $M(\text{PO}_3)_2$ (où $M = \text{Ba}, \text{Zn}$ ou Pb) ont été préparés et dopés avec Eu_2O_3 à 1.68% mole de Eu^{3+} ($\rho = 1.3 \times 10^{20}$ ions $\text{Eu}^{3+}/\text{cm}^3$).

Le pourcentage par masse de chacune des composantes est présente au Tableau 3.1.1.

Tableau 3.1.1

Composition des verres de métaphosphate en pourcentage masse.

| Composantes | Verre | | |
|-------------------------------|---|---|---|
| | $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}^{3+}$ | $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}^{3+}$ | $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}^{3+}$ |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 57.48% | 76.25% | 54.48% |
| Eu_2O_3 | 0.64% | 0.84% | 0.61% |
| BaCO_3 | 41.88% | — | — |
| ZnO | — | 22.91% | — |
| PbO | — | — | 44.91% |

Le verre est préparé en mélangeant soit l'oxyde de plomb, PbO (Carlo Erba RPE) ou bien l'oxyde de zinc, ZnO (Jannsen Reagent Grade) ou bien le carbonate de baryum, BaCO_3 (Merck Reagent Grade) avec le phosphate d'ammonium dibasique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Carlo Erba RPE) ainsi que l'oxyde d'euporium, Eu_2O_3 (Johnson Matthey, puratronic 99.99%). Le mélange est préparé dans un creuset de ceramique pour le $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]:\text{Eu}$ et dans un creuset d'alumine fritte pour les verres de $[\text{Zn}(\text{PO}_3)_2]:\text{Eu}$ et de $[\text{Ba}(\text{PO}_3)_2]:\text{Eu}^{3+}$. Le mélange est fondu pour deux heures à 1250°C pour le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, 900°C pour le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ et 1200°C pour $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Le mélange en fusion est coulé dans un moule en acier inoxydable et recuit pour douze heures à une température pres du point de ramollissement. L'échantillon est ensuite coupe et poli soigneusement afin de procéder aux différentes mesures optiques.

3.2 TRAITEMENT THERMIQUE (CÉRAMITISATION)

Dans un premier temps, il s'agit de maintenir le verre à une température spécifique pour une certaine période afin d'amorcer la nucléation. Dans un deuxième temps, nous augmentons la température de sorte que nous favorisons la cristallisation. Nous poussons cette cristallisation jusqu'à ce que nous obtenions une ceramique complete c'est-à-dire opaque. Les échantillons de métaphosphate de

baryum et de métaphosphate de zinc ont été soumis à une température de 705°C pour une durée de 96 heures afin d'amorcer la nucléation et par la suite, à une température de 725°C durant 16 heures pour la cristallisation. Pour ce qui est du métaphosphate de plomb, il a été chauffé à une température de 400°C pour une période de 24 heures pour la nucléation et chauffé à 500°C pendant 48 heures pour la cristallisation. Nous obtenons ainsi nos trois échantillons dans une phase céramique complète.

3.3 DIFFRACTION AUX RAYONS-X

Les diagrammes de poudre de diffraction aux rayons-X ont été faits à la température ambiante avec un diffractomètre Philips PW 1050-25. La radiation K_{α} du cuivre ($\lambda=1.5417 \text{ \AA}$) fut filtrée avec un filtre au Ni. L'échantillon est placé dans un porte échantillon plat fait de plexiglass afin de déterminer les bandes Bragg de la céramique. Lors de la vérification de la présence de bande de diffusion causée par le verre, un porte échantillon fait d'aluminium est utilisé. L'échantillon broyé en fine poudre est placé dans le porte échantillon et pressé avec une plaque de verre afin d'obtenir une surface plane de niveau avec la surface du porte échantillon pour avoir le meilleur alignement possible avec le centre du goniomètre. Le goniomètre tourne à une vitesse constante de $0.5^{\circ} (\theta)/\text{min.}$ et ainsi le

diagramme de diffraction est enregistré.

3.4 SPECTROSCOPIE

3.4.1 ABSORPTION

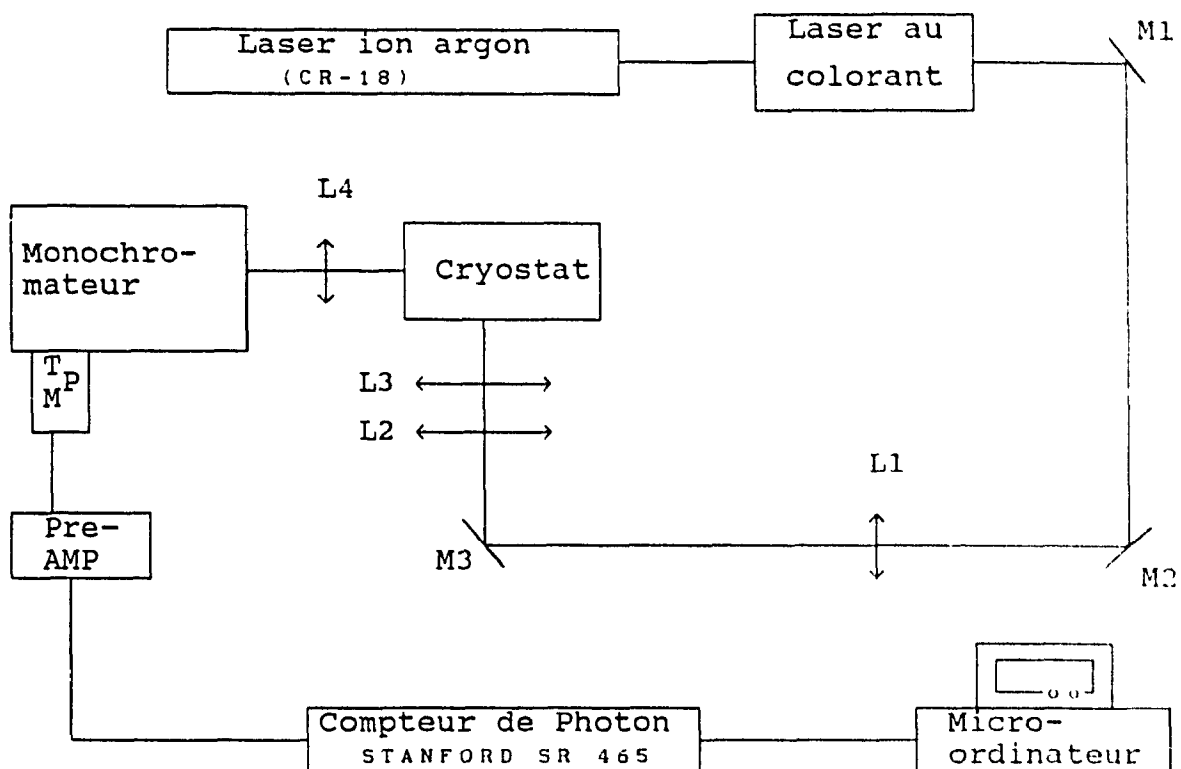
Les spectres d'absorption de Eu^{3+} entre 250-900nm ont été enregistrés pour tous les verres à 293°K avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 15 (résolution spectrale de 1nm).

3.4.2 ÉMISSION ET SPECTROSCOPIE PAR AFFINEMENT DE RAIE

Les spectres d'affinement de fluorescence sont obtenus en excitant avec un laser accordable à colorant (Spectra-Physics 375), utilisant de la rhodamine 6G (10^{-3} mol/l dans l'éthylène glycol) pour exciter dans la bande ${}^7\text{F}_0 \longrightarrow {}^5\text{D}_0$ et la coumarine 6 (10^{-3} mol/l dans l'éthylène glycol) pour exciter dans la bande ${}^7\text{F}_0 \longrightarrow {}^5\text{D}_1$. Le laser à colorant est pompé à partir d'un laser ion-argon Coherent CR 18 avec la bande à 514.7nm laquelle a une largeur de bande typique de 2cm^{-1} à la mi-hauteur (FWHM) sur le domaine accorde, utilise lors de l'expérimentation. La bande 514.7nm du laser ion-argon a été utilisée directement afin d'obtenir le spectre d'émission de chacun des échantillons. Tous les spectres ont été enregistrés à partir d'un monochromateur

double Jarrell-Ash 1m Czerny-Turner en utilisant une ouverture maximum de fente de 100 μ m. Le réseau est monté sur une barre cosécante reliée à un moteur pas-à-pas ayant une précision de 0.01cm⁻¹/pas.

Le signal de fluorescence est détecté par un tube photomultiplicateur de type RCA-C31034-02 lequel a une réponse constante entre 200 et 850nm. Le tube photomultiplicateur est refroidit thermoélectriquement ce qui permet d'obtenir un bruit aussi faible que quelques comptes par seconde. Par l'intermédiaire d'un préamplificateur rapide de type SR440 Stanford Research Systeme, le signal est acheminé vers un compteur de photons de type SR400 Stanford Gated Photon Counter qui est contrôlé à l'aide du "Stanford SR465 Software Data Acquisition Analysis System". Les nombreuses données ont été acquises à 77 K grâce à un cryostat à débit continu fabriqué par l'atelier de mécanique de l'Université Concordia. Les temps de déclin ont été enregistrés avec le même équipement en y ajoutant un hacheur de type "Stanford Research Optical Chopper", modèle SR450. Le compteur de photons fut déclenché à l'aide d'une photodiode synchronisée avec les impulsions du laser. L'ensemble de ce montage est représenté à la Figure 3.4.2.1.



| | |
|---------------------|--|
| Laser ion argon | :Coherent CR18 |
| Laser à colorant | :"Spectra-physics" modele 375 |
| Hacheur | :"Stanford optical chopper" modèle SR540 |
| Cryostat | :Cryostat à débit continu |
| Monochromateur | :Jarrell-Ash 1m Czerny-Turner monochromateur double |
| TPM | :Tube Photomultiplicateur RCA-C31034-02 |
| Préamplificateur | :"Stanford fast preamplifier" modèle SR440 |
| Compteur de photon: | "Stanford gated photon counter" modele SR400 |
| Logiciel | :"Stanford SR465 software data acquisition analysis systemes" |

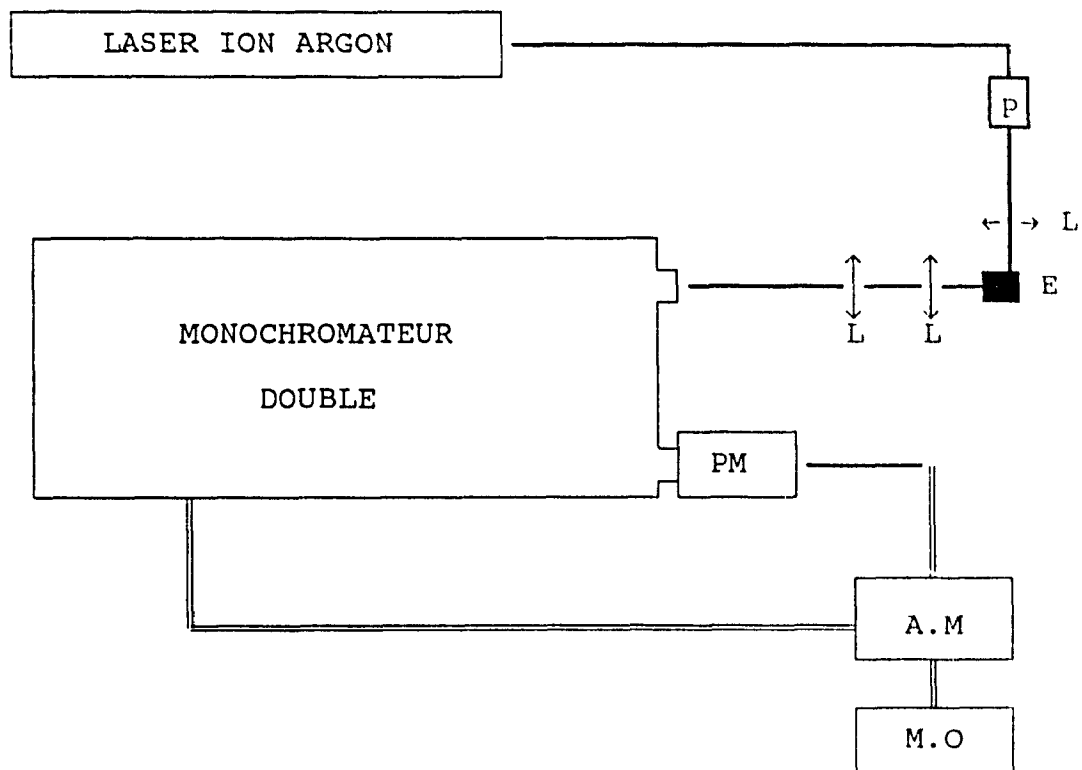
Figure 3.4.2.1 Dispositif expérimental utilisé en spectroscopie d'émission et de temps de déclin.

3.4.3 RAMAN ET RAMAN BASSE FRÉQUENCE

Un laser ion-argon 6W de type "Spectra Physic 2020" a été utilisé avec sa bande 514.5nm (400mW) pour la diffusion inélastique normale et à basse fréquence. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un monochromateur double de type Jobin-Yvon U1000 avec une largeur de fente de 150 μ m. La configuration géométrique que nous avons utilisée est une configuration $\pi/2$. Les faisceaux incidents et diffusés sont donc à 90° l'un de l'autre. La lumière diffusée est détectée par un tube photomultiplicateur GaAs de type Hamamatsu. Le signal est ensuite acheminé vers un système d'analyse pour y traiter les données. Le traitement du signal se fait, après mise en forme à l'aide d'un analyseur multicanal, par un micro-ordinateur. Le système est représenté à la Figure 3.4.3.1.

3.5 TRAITEMENT DES DONNÉES

À partir des spectres mesurés, afin de déterminer avec exactitude la position des bandes ainsi que leur largeur à la mi-hauteur, nous avons utilisé un programme informatique d'ajustement de courbe appelé EMSNFT [78]. Ce programme utilise un algorithme de Marquard [79] pour la minimisation de χ^2 , qui se définit comme:



LASER ION ARGON: "Spectra-Physic" modele 2020 6W

Monochromateur : Jobin-Yvon U1000 monochromateur double

P : polariseur

L : Lentilles

E : Échantillon

PM : Tube photomultiplicateur GaAs "Hamamatsu"

A.M : Analyseur multi-canal

M.O : Micro-ordinateur

Figure 3.4.3.1 Dispositif expérimental en spectroscopie de diffusion Raman.

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{y_i - y(x_i, a)^2}{\sigma_i} \right) \quad (3.5.1)$$

où y_i est l'intensité observée à une position x_i , avec une déviation standard σ_i . $y(x_i, a)$ est l'intensité calculée à la position x_i , utilisant un vecteur du paramètre a . La distribution de probabilité pour les différentes valeurs de χ^2 à son minimum est la distribution du χ^2 pour $\mu=N-M$ degrés de liberté, où N est le nombre de points et M le nombre de paramètres variant dans les données ajustées.

Ce programme peut ajuster des bandes Gaussiennes decrites par:

$$G(x) = h \exp \left[- \frac{(x-\mu)^2}{2 W^2} \right] \quad (3.5.2)$$

où le facteur pré-exponentiel, h , représente la hauteur de la bande, dérivé par l'aire sous la bande calculée par:

$$\text{aire} = \sqrt{2\pi} \ W \ h \quad (3.5.3)$$

ρ est la position de la bande et W sa largeur. Le parametre x se réfère aux données expérimentales et les unités de ρ et W dépendent de x , c'est-à-dire qu'il soit exprimé en nm ou en cm^{-1} . L'unité de h est en compte de photon. Le programme permet également d'inclure un bruit de fond de type constant, linéaire ou parabolique.

Dans le calcul des paramètres de champ cristallin, B_{cm} , pour les verres, nous limitons nos données de la position des bandes aux multiplets 7F_1 et 7F_2 , pour des raisons qui sont expliquées en détail à la section 4.3. De plus, l'assignation de la symétrie est fixée en assumant un site de symétrie C_{2v} . En nous limitant qu'aux multiplets 7F_1 et 7F_2 , il est donc impossible de faire ces calculs en considérant le "J-Mixing". Suite à ces conditions, la méthode de calcul par les "Steven's operator equivalent" (Chapitre 2.4) est idéale. Lempicki, Samelson et Brecher [80] donnent les détails pour réaliser ces calculs pour l'ion Eu^{3+} dans différentes symétries incluant C_{2v} .

Le programme utilisé pour calculer les paramètres de champ cristallin est appelé C2V-SNGL [78]. Il est utilisé pour calculer le potentiel du champ cristallin en utilisant seulement l'éclatement Stark des niveaux 7F_1 et 7F_2 . Le programme accepte comme donnée d'entrée la position des huit bandes observées des multiplets 7F_1 et 7F_2 . Il assigne

la symétrie de ces bandes dans l'ordre A_2, B_1, B_2 pour le 7F_1 et B_1, A_1, B_2, A_2, A_1 pour le 7F_2 . L'approximation initiale des paramètres de champ cristallin ($B_{20}, B_{22}, B_{40}, B_{42}$ et B_{44}) est calculée en inversant de façon appropriée les équations d'énergie [78]. Dû au fait que nous ignorons le "J-Mixing", le barycentre de chacun des multiplets est fixé, sa valeur correspond donc à la valeur moyenne des bandes du dit multiplet.

La position des bandes calculées est déterminée par la sous-routine FITFNC qui fait partie du programme C2V-SNGL [78]. Cette sous-routine utilise les valeurs d'énergie exprimées en terme d'éléments de matrice $H_{MM}, (J)$ [80] Tableau 3.5.1. Les éléments de matrice pour une symétrie C_{2v} se retrouvent au Tableau 3.5.1. Les facteurs des opérateurs équivalents sont présentés au Tableau 3.5.2. Le Tableau 3.5.3 représente les éléments de matrice correspondants à chacun des niveaux d'énergie suite à l'éclatement des niveaux J par le champ cristallin pour une symétrie C_{2v} . Le χ^2 (somme des carrés des valeurs résiduelles) entre la position des bandes calculées et observées est aussi déterminé par FITFNC. χ^2 est minimisé en utilisant un algorithme Simplex [81].

Tableau 3.5.1

Éléments de matrice $H_{MM}(J)$ pour une symetrie tetragonale.

| J | Symetrie | Eléments de matrice |
|---|--------------------------------|---|
| 1 | Tous | $H_{00} = -2\alpha_1 B_{20}$ $H_{11} = \alpha_1 B_{20}$ |
| | D_2, C_{2v} | $H_{1-1} = H_{-11} = \alpha_1 B_{22}$ |
| 2 | Tous | $H_{00} = 6\alpha_2 B_{20} + 72\beta_2 B_{40}$ $H_{11} = H_{-1-1} = -3\alpha_2 B_{20} - 48\beta_2 B_{40}$ $H_{22} = H_{-2-2} = 6\alpha_2 B_{20} + 12\beta_2 B_{40}$ |
| | D_{2d}, D_4 D_2, C_{2v} | $H_{2-2} = H_{-22} = 12\beta_2 B_{44}$ |
| | S_4, C_4 | $H_{2-2} = 12 (\beta_2 B_{44} + i \beta_2 B_{44}^s)$ $H_{-22} = 12 (\beta_2 B_{44} - i \beta_2 B_{44}^s)$ |
| | D_2, C_{2v} | $H_{20} = H_{02} = \sqrt{6}\alpha_2 B_{22} + 3\sqrt{6}\beta_2 B_{42}$ $H_{1-1} = H_{-11} = 3\alpha_2 B_{22} - 12\beta_2 B_{42}$ |
| | | |

Tableau 3.5.2

Facteurs des opérateurs équivalents pour les multiplets de $1'Eu^{3+}$.

| Niveau | α | β | γ |
|-----------|----------|---------|----------|
| 7F_0 | 0 | 0 | 0 |
| 7F_1 | -1/5 | 0 | 0 |
| 7F_2 | -11/315 | -2/189 | 0 |

Tableau 3.5.3

Éclatement des niveaux J pour une symétrie C_{2v} par le champ cristallin.

| Nombre J | Représentation C_{2v} | Energie |
|-------------|----------------------------|--|
| 1 | A_2 | H_{00} |
| | B_1 | $H_{11} + H_{1-1}$ |
| | B_2 | $H_{11} - H_{1-1}$ |
| 2 | $2A_1$ | $\frac{1}{2} (H_{22} + H_{2-2} + H_{00}) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (H_{22} - H_{2-2} + H_{00})^2 + 2H_{20}^2}$ |
| | A_2 | $H_{22} - H_{2-2}$ |
| | B_1 | $H_{11} + H_{1-1}$ |
| | B_2 | $H_{11} - H_{1-1}$ |

CHAPITRE 4

4. RÉSULTATS

4.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE

La Figure 4.1.1 représente les spectres d'absorption à la température ambiante des trois verres de métaphosphate dopés à l'euprasiu; $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Un balayage spectral de 350 à 600nm a été effectué pour chacun des trois échantillons. Dans cette région, nous sommes en mesure de pouvoir observer toutes les transitions provenant de l'état fondamental $^7\text{F}_0$ et du $^7\text{F}_1$ (seul autre niveau pouvant être thermiquement peuplé) jusqu'à l'état excité associé à la configuration électronique $4f^6$. Les spectres présentent essentiellement toutes les mêmes informations et ils sont semblables. Ils consistent en plusieurs bandes inhomogènes représentant les transitions ci-haut mentionnées. Les énergies de transition trouvées sont similaires à celles mesurées pour l'ion Eu^{3+} dans d'autres verres d'oxyde [23-27]. Une augmentation rapide du bruit de fond voile certaines transitions $f \longrightarrow f$. La présence de ce bruit de fond limite le nombre de bande observable. Il est donc impossible de voir des transitions d'énergie supérieures à 27000cm^{-1} pour le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et de 28500cm^{-1} pour le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ et le $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. L'essai de mesurer la bande d'absorption $^7\text{F}_6 \longleftarrow ^7\text{F}_1$ dans la région de 2 μm a

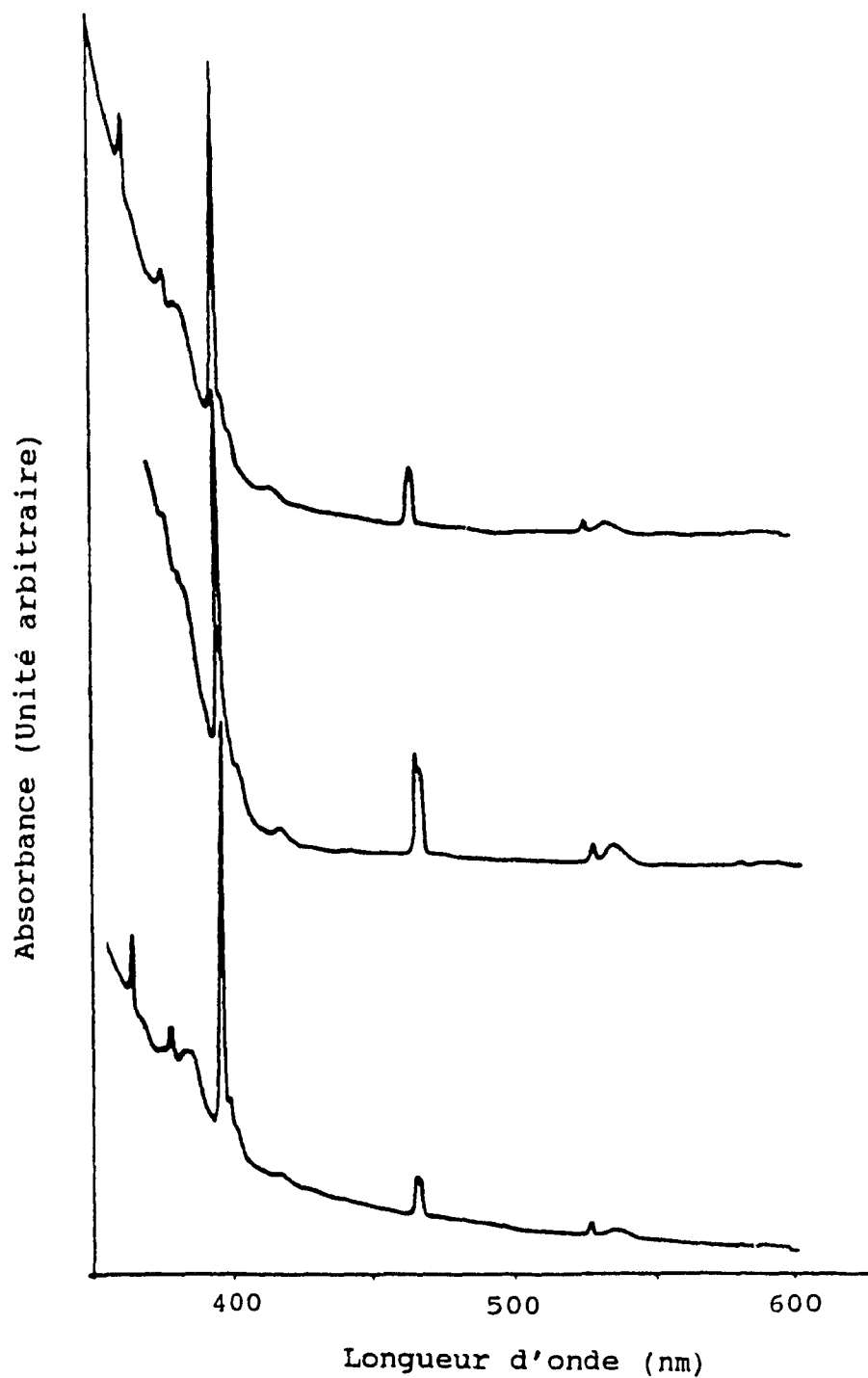


Figure 4.1.1 Spectres d'absorption à 293 K de l'ion Eu^{3+} dans les verres dopés de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (bas).

échoué dû à une trop grande diffusion. Son observation fut donc impossible. Les bandes sur le spectre de la Figure 4.1.1 sont d'origine 7F_0 et 7F_1 jusqu'aux états excités [SL]J. La position et l'assignation des bandes ainsi que leur baricentre se trouvent dans le Tableau 4.1.1.

Les spectres de fluorescence à basse résolution pris à la température ambiante et excités à 394nm (${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$) montrent des transitions ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$ (J=0 à 4) d'une largeur inhomogène (Figure 4.1.2). Les transitions ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_{5,6}$ étaient hors de la région expérimentale de mesure. Il était donc impossible de les mesurer. À la Figure 4.1.3, on constate la présence d'une bande faible et large à environ 400nm dans le verre de métaphosphate de zinc dopé avec l'ion Eu^{3+} lorsqu'excité à 320nm. L'assignation de cette bande est due à une transition interconfigurationnelle permise de Eu^{2+} présent en trace dans le verre préparé à haute température ($\geq 1200^\circ\text{C}$) [51].

4.2 INTENSITÉ DES BANDES ET TEMPS DE DÉCLIN

Au Tableau 4.1.1, on retrouve quelques valeurs de la force d'oscillateur corrigée pour la population thermique, " P_c ". En utilisant l'Équation 2.5.5, nous avons calculé les différentes valeurs de P_c en utilisant les valeurs des éléments de matrice réduits trouvées par Carnall [63]. Tel

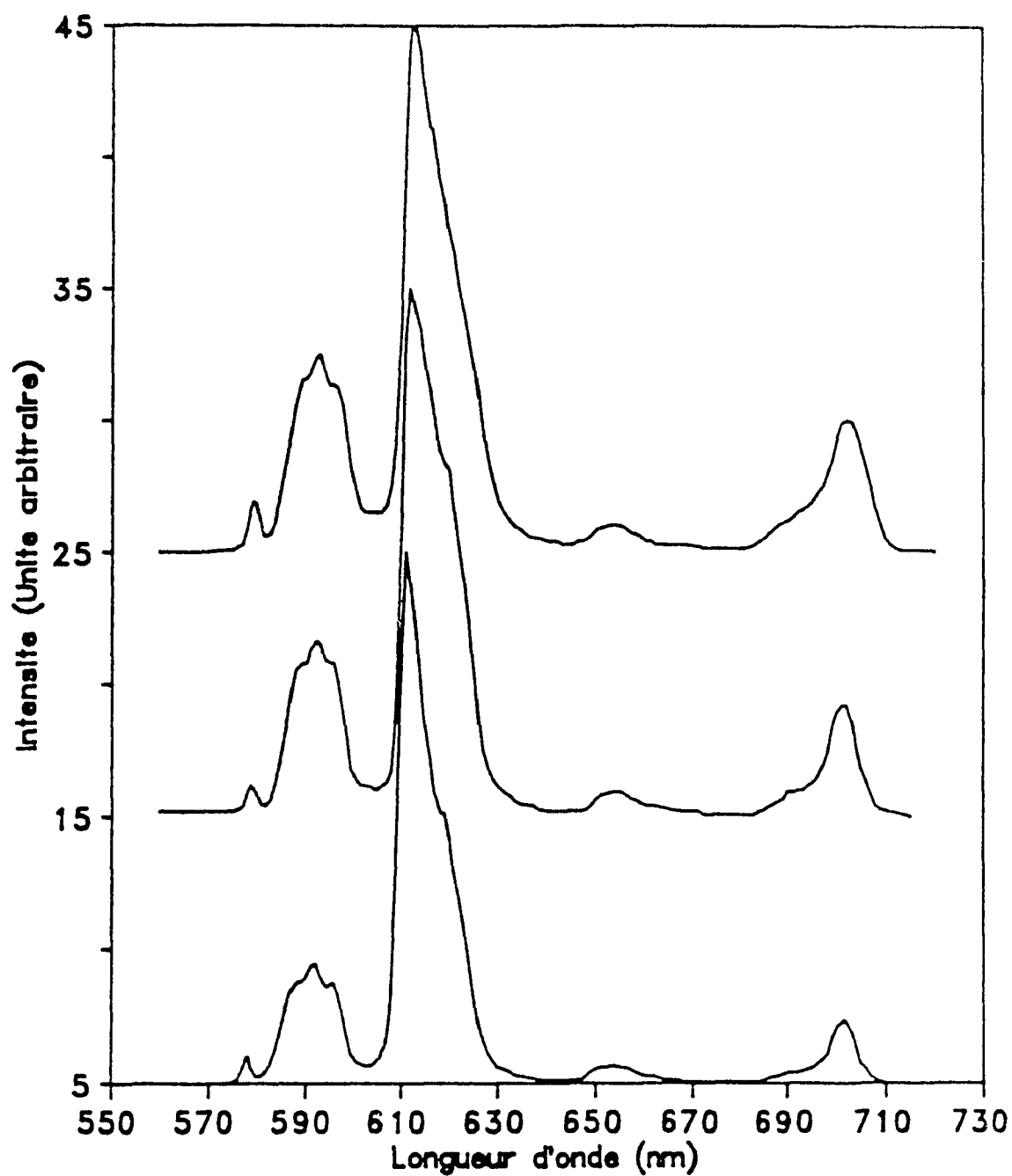


Figure 4.1.2 Spectres d'émission à basse résolution à 293 K de l'ion Eu^{3+} dans les verres dopés de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (bas). Excitation à 394 nm.

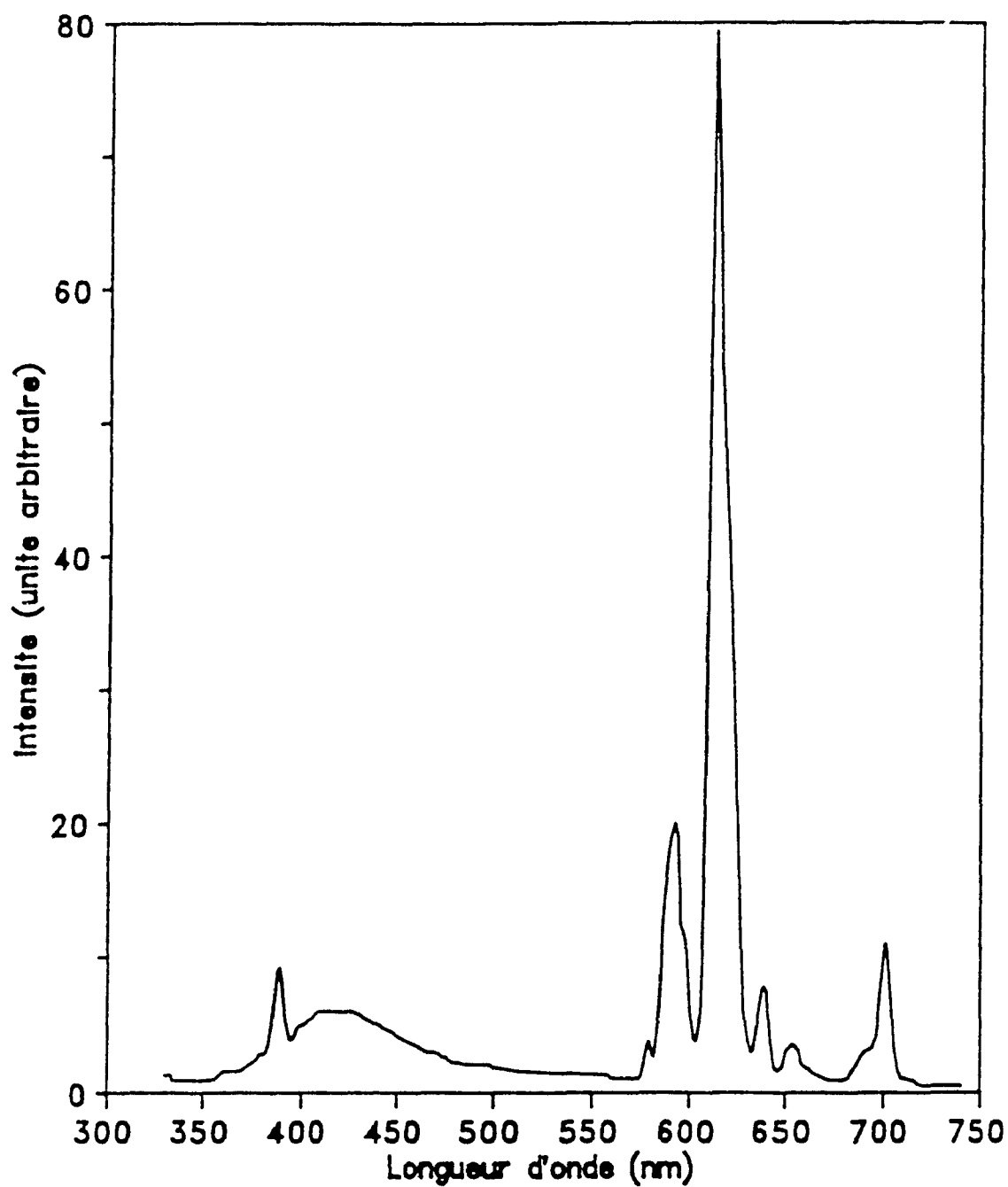


Figure 4.1.3 Spectres d'émission à basse résolution à 293 K de l'ion Eu^{3+} dans le verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ à basse résolution. Excitation à 320nm.

Tableau 4.1.1

Position et assignation des bandes d'absorption pour les spectres des verres de métaphosphate de zinc, de plomb et de baryum à 293°K. La force de l'oscillateur P_c , corrigée pour la population thermique, pour les transitions provenant du niveau 7F_0 est rapportée. (a) indique une valeur faiblement observable. Les valeurs entre parenthèses indiquent un épaulement.

| Assignation | $Zn(PO_3)_2$ | | $Pb(PO_3)_2$ | | $Ba(PO_3)_2$ | |
|------------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|------------------------------|----------------|
| | bary-centre (cm^{-1}) | $P_c(10^{-7})$ | bary-centre (cm^{-1}) | $P_c(10^{-7})$ | bary-centre (cm^{-1}) | $P_c(10^{-7})$ |
| ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ | 17316 | (a) | | | | |
| ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$ | 18797 | | 18762 | | 18797 | |
| ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ | 19011 | 0.18 | 19011 | 0.21 | 18975 | 0.22 |
| ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ | 21528 | 2.19 | 21505 | 1.36 | 21505 | 2.19 |
| ${}^5D_3 \leftarrow {}^7F_0$ | 24125 | 0.32 | (24150) | | (24150) | |
| ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_1$ | 25031 | | 25062 | | (25060) | |
| ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ | 25413 | 7.90 | 25413 | 13.30 | 25413 | 11.10 |
| ${}^5L_7 \leftarrow {}^7F_1$ | | | 26180 | | | |
| ${}^5G_2 \leftarrow {}^7F_1$ | (26390) | | | | (26390) | |
| ${}^5G_5 \leftarrow {}^7F_1$ | | | | | | |
| 5G_6 | | | | | | |
| ${}^5G_4 \leftarrow {}^7F_0$ | (26650) | | 26596 | 0.92 | (26670) | |
| 5G_5 | | | | | | |
| ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_0$ | | | 27624 | 2.12 | (27620) | |

que vu précédemment au chapitre 2.5, la force d'oscillateur est presque toujours reliée à l'intensité des bandes d'absorption et P_c provient des transitions dipolaires électriques forcées. Si on regarde la bande ${}^5D_2 \longleftarrow {}^7F_0$ ($\Delta J=2$), on remarque un fait plutôt intéressant. La valeur de P_c pour $Zn(PO_3)_2:Eu$ et $Ba(PO_3)_2:Eu$ est identique, tandis que la valeur de $Pb(PO_3)_2:Eu$ est plus faible. Cette observation est en accord avec l'intensité de la bande d'absorption de la Figure 4.1.1. Tel que vu au chapitre 2.2, la transition ${}^5D_2 \longleftarrow {}^7F_0$ ($\Delta J=2$) est permise. La valeur de la force d'oscillateur nous donne également des renseignements sur la probabilité de transition. En effet, la force d'oscillateur est définie comme étant le rapport entre la probabilité de la transition observée et la probabilité théorique [39]. Donc plus la valeur de la force d'oscillateur s'approche de l'unité, plus la transition est permise. En regardant les valeurs calculées trouvées au Tableau 4.1.1, nous sommes en mesure de constater que cette transition est belle et bien interdite puisque nous obtenons des valeurs de l'ordre de 10^{-7} tandis que nous trouvons des valeurs de l'ordre de 10^{-8} pour une transition $\Delta J=1$. Donc avec une valeur plus grande, elle est alors moins interdite.

Nous avons calculé les paramètres de Judd-Ofelt à partir des spectres d'absorption et d'émission à la température ambiante (Figure 4.1.1 et 4.1.2). Les valeurs calculées pour Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 sont présentées au Tableau 4.2.1.

Tableau 4.2.1

Paramètres de Judd-Ofelt Ω_j pour l'ion Eu^{3+} dans des verres de métaphosphate de zinc, de baryum et de plomb.

| Échantillon | $\Omega_2 (10^{-20} \text{cm}^2)$ | $\Omega_4 (10^{-20} \text{cm}^2)$ | $\Omega_6 (10^{-20} \text{cm}^2)$ |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ | 7.4 ± 1.6^a | 2.3^b | 1.3^c |
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ | 4.3 ± 0.5^a | $3.1 \pm 0.9^{b*}$ | 2.0^c |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | 5.9 ± 3.2^a | 1.4^b | 1.8^c |

^aDéterminé à partir des transitions $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

^bDéterminé à partir des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{G}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ et $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$.

^cDéterminé à partir des transitions $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$.

A partir de la position des bandes et des paramètres de Judd-Ofelt, nous avons calculé la probabilité d'émission spontanée, "A", en utilisant l'Équation 2.5.6. L'utilisation des éléments de matrice calculés par Weber [81] a été nécessaire pour la réalisation de ces calculs. On trouve au Tableau 4.2.2 les valeurs de la probabilité de transition radiative spontanée calculée à partir de l'Équation 2.5.6.

Les temps de déclin de fluorescence pour la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ mesurés à 293 K étant de 2.3, 2.0 et 2.3ms pour $Zn(PO_3)_2$, $Pb(PO_3)_2$ et $Ba(PO_3)_2$ respectivement. Au bas du Tableau 4.2.2, on retrouve le temps de déclin radiatif du 5D_0 calculé à partir de la probabilité de transition radiative spontanée en utilisant l'Équation 2.5.7 et 2.5.8. Les temps de déclin calculés sont comparables aux temps de déclin observés.

Pour les verres de phosphate, la plus haute fréquence de vibration se retrouve à environ 1200cm^{-1} . Il est donc raisonnable et réaliste d'assumer que l'efficacité quantique de l'émission provenant du 5D_0 est presque l'unité.

4.3 SPECTROSCOPIE D'AFFINEMENT DE RAIE

Nous trouvons à la Figure 4.3.1, pour les trois verres de métaphosphate, les spectres d'émission à basse

Tableau 4.2.2

La probabilité d'émission spontanée, A , calculée à 293 K pour les transitions ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$ ($J=1-4$). Temps de declin de fluorescence calculés ($\tau_{calc.}$) et mesurés ($\tau_{mes.}$) du 5D_0 .

| | Zn(PO ₃) ₂ | Pb(PO ₃) ₂ | Ba(PO ₃) ₂ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Assignment | A (s ⁻¹) | A (s ⁻¹) | A (s ⁻¹) |
| ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ | 51.3 | 75.2 | 58.4 |
| ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ | 300.0 | 253.4 | 262.8 |
| ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_3$ | | | 5.6 |
| ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$ | 45.7 | 94.1 | 31.0 |
| $\tau_{calc.}$ (ms) | 2.5 | 2.4 | 2.8 |
| $\tau_{mes.}$ (ms) | 2.3 | 2.0 | 2.3 |

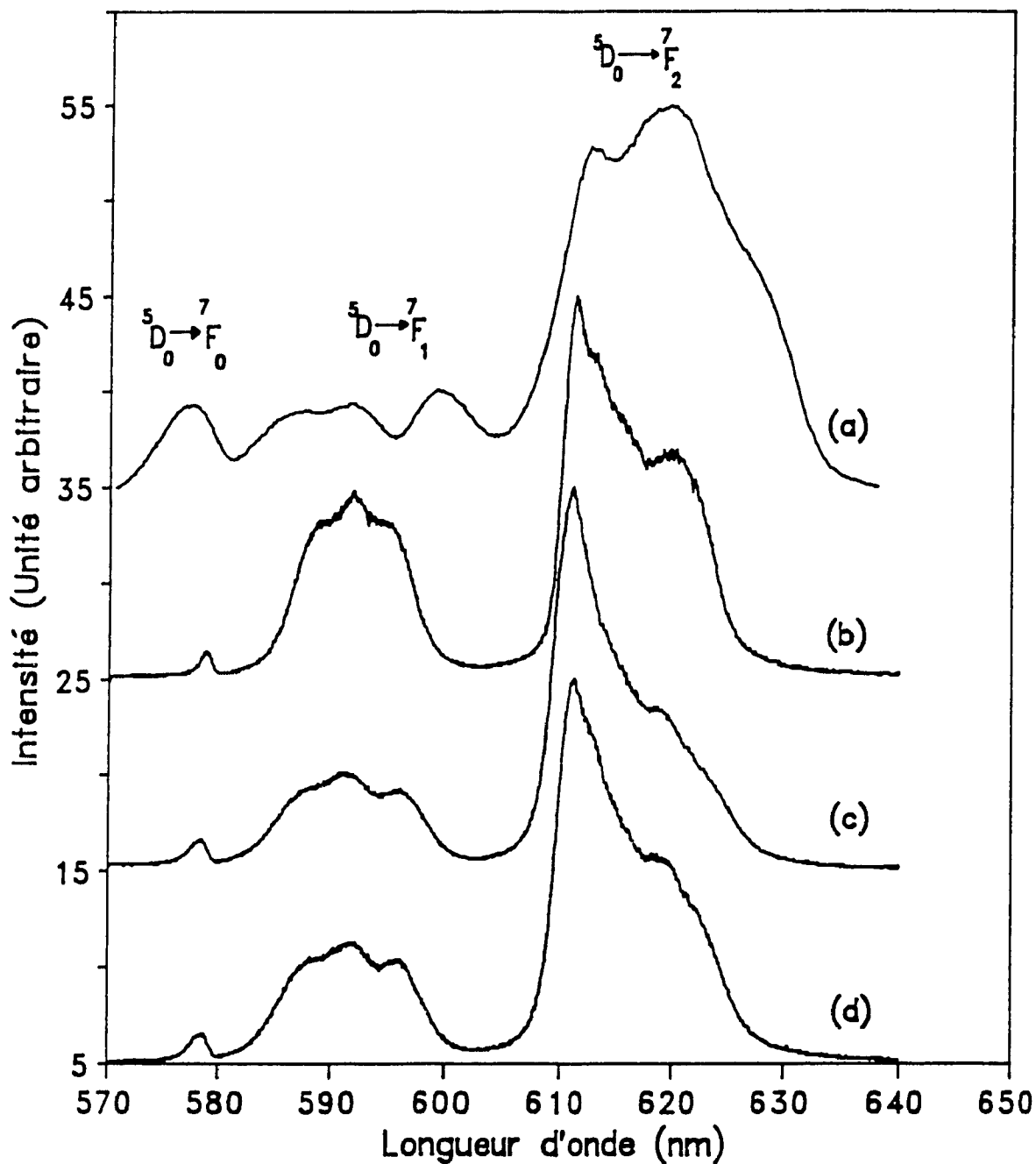


Figure 4.3.1 Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans les verres dopés de (a) cordiérite ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$), de (b) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, de (c) $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et de (d) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Excitation à 514.63nm.

$^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$, 7F_1 et 7F_2 de l'ion Eu^{3+} . Dans cette même figure, nous retrouvons aussi, pour fin de comparaison, le spectre d'un verre d'oxyde (cordiérite $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$) dopé avec l'ion Eu^{3+} [24] sous les mêmes conditions expérimentales.

Le profil large inhomogène pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ pour chacun des verres de métaphosphate à 77 K est causé par la variation de la force du champ cristallin d'un Eu^{3+} à l'autre. La largeur maximale à la mi-hauteur pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ est de 46cm^{-1} , 56cm^{-1} et 66cm^{-1} pour le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ et le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, respectivement. Ces largeurs sont beaucoup plus minces que pour les autres de types verre d'oxyde qui sont habituellement de l'ordre de 100cm^{-1} [23-25,27]. Par exemple, pour le verre de cordiérite, on rapporte une largeur à mi-hauteur de 119cm^{-1} [24] (Tableau 4.3.1).

Malgré la grande similitude de la bande d'émission $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ pour les trois échantillons, la forme de la bande pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc est plus asymétrique (du côté à haute énergie) que pour le métaphosphate de plomb et le maximum de la bande se déplace à une énergie plus faible dans l'ordre suivant: métaphosphate de zinc (17291cm^{-1}), métaphosphate de baryum (17286cm^{-1}) et le métaphosphate de plomb (17274cm^{-1})

Tableau 4.3.1

Caractéristiques spécifiques de la bande correspondant à la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ pour différents matériaux comparativement aux trois verres de métaphosphate étudiés.

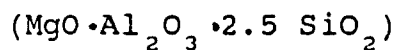
| Échantillon | LBMH* (cm^{-1}) | Position de la bande(nm) | Nature de la matrice | Référence |
|---|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-----------|
| $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ | 2 | — | cristalline | 35 |
| $\text{CTTH}:\text{Eu}^{3+} \text{ (a)}$ | 5 | 578.65 579.21 | cristalline | 83 |
| $\text{LAKN14}:\text{Eu}^{3+} \text{ (b)}$ | 16 | 574.31, 576.17 577.47, 578.50 | céramique | 84 |
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 7 | 577.81 578.38 | céramique | 85 |
| $\text{Cordierite} \text{ (c)}$ Eu^{3+} | 119 | 577.57 | verre | 24 |
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 46 | 578.84 | verre | 51 |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 56 | 578.50 | verre | 51 |
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 66 | 578.34 | verre | 51 |

* Largeur de la bande à la mi-hauteur.

(a) CTTH : Tartrate de calcium tétrahydraté.

(b) LAKN14: Borate de lanthane-Calcium-zirconium-silicium

(c) Cordiérite: Alumino-silicate de magnésium



(Tableau 4.3.1).

Un trait caractéristique est remarqué immédiatement, c'est la dominance (intensité) de la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ pour les verres de metaphosphate de zinc et de baryum. Cependant cette transition hypersensible dans le cas du verre de metaphosphate de plomb est légèrement estompée. Ce comportement est caractérisé par une valeur relativement faible du paramètre d'intensité de Judd-Ofelt Ω_2 (Tableau 4.3.2.) pour le metaphosphate de plomb.

Pour la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$, nous observons trois bandes larges se chevauchant dans la région 580.4 — 602.9nm, 580.1 — 602.4nm et 580 — 603.4nm pour les verres de metaphosphate de plomb, de baryum et de zinc respectivement, correspondant à l'émission des trois composantes Stark de l'état 7F_1 . La largeur du multiplet est d'environ 177cm⁻¹, 184cm⁻¹ et 153cm⁻¹ pour les verres de metaphosphate de baryum, de zinc et de plomb respectivement.

Pour chacune des transitions ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$, une bande large non résolue contenant les cinq composantes Stark est observée à environ 610nm. La largeur de bande observée est d'environ 730 cm⁻¹ pour les trois verres de metaphosphate.

Tableau 4.3.2

Intensité relative de la bande correspondant à la transition hypersensible* comparativement à la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ et le paramètre de Judd-Ofelt Ω_2 pour les trois verres de métaphosphate étudiés.

| Échantillon | $\frac{I ({}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2)}{I ({}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1)}$ | Ω_2 (cm^{-1}) |
|---|---|------------------------------------|
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 3.88 | 7.4×10^{-20} |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 3.16 | 5.9×10^{-20} |
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ | 2.08 | 4.3×10^{-20} |

* ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$

Aux Figures 4.3.2, 4.3.3 et 4.3.4, on retrouve des spectres d'émission d'affinement de raie pour les verres de métaphosphate de baryum, de zinc et de plomb respectivement, excités à des longueurs d'onde variant à l'intérieur de la bande d'émission ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. Celle-ci correspond presque exactement à la bande d'absorption respective due à un déplacement Stokes faible, caractéristique observée pour les ions terres rares. Toutes les composantes Stark possible pour ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ (trois) sont facilement mesurables. Cependant, les cinq composantes Stark de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ ne sont facilement identifiables que dans le verre de métaphosphate de plomb. Ce comportement nous indique que les composantes Stark, individuellement, sont plus larges dans le cas des verres de métaphosphate de baryum et de zinc.

L'émission provenant des transitions ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_3, {}^7F_4$ pour tous les échantillons ne sont pas complètement résolus et ne démontrent spectralement aucune dépendance sur la longueur d'onde d'excitation. Elles ne seront donc pas utiles pour les discussions subséquentes.

L'énergie des composantes Stark des multiplets 7F_1 et 7F_2 par rapport au 5D_0 pour chacune des excitations en fonction de la longueur d'onde (énergie d'excitation 5D_0) est tracée aux Figures 4.3.5, 4.3.6. et 4.3.7 pour les verres de métaphosphate de baryum, de zinc et de plomb.

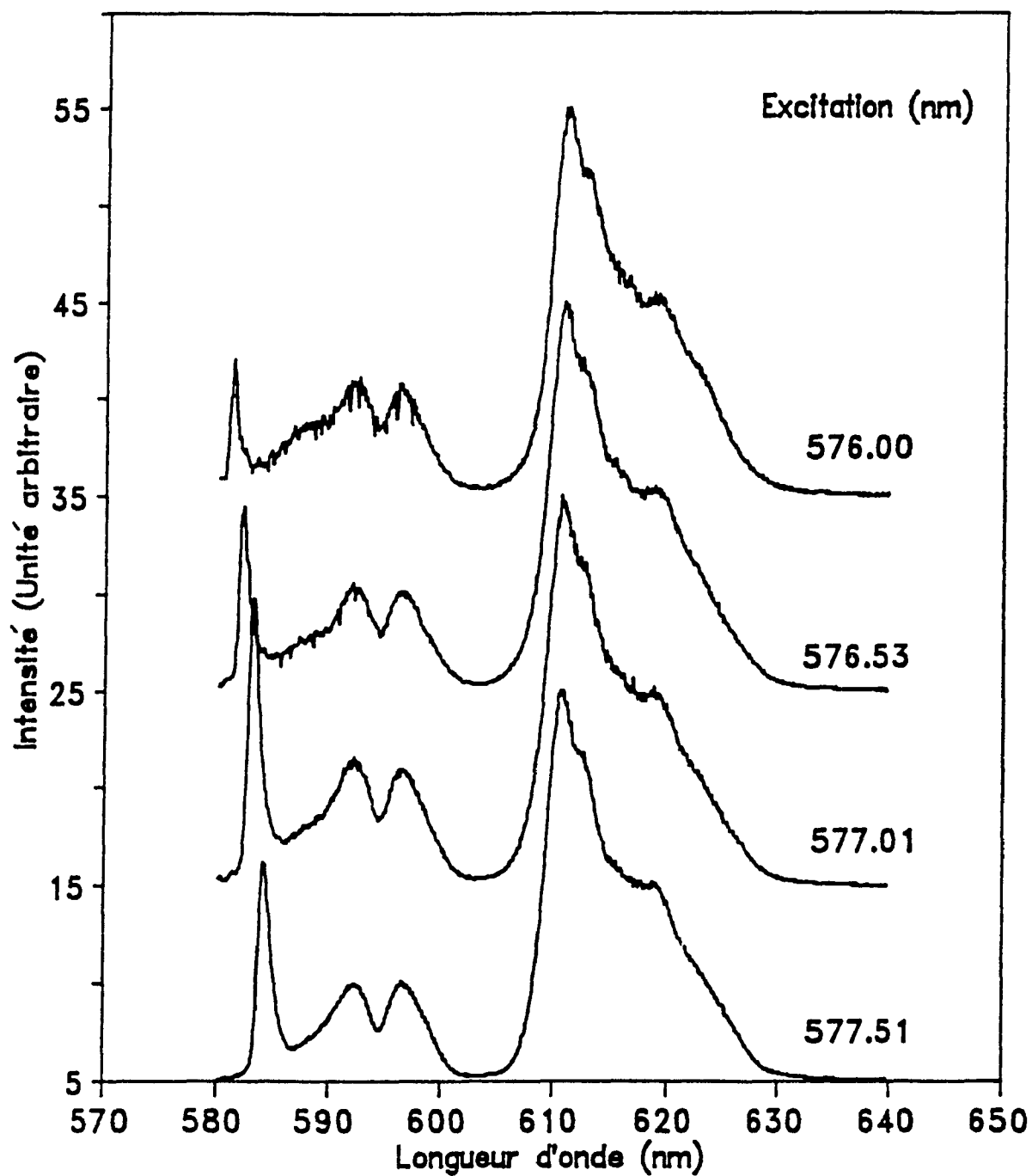


Figure 4.3.2 Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans le verre dopé de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant des longueurs d'onde d'excitation différente.

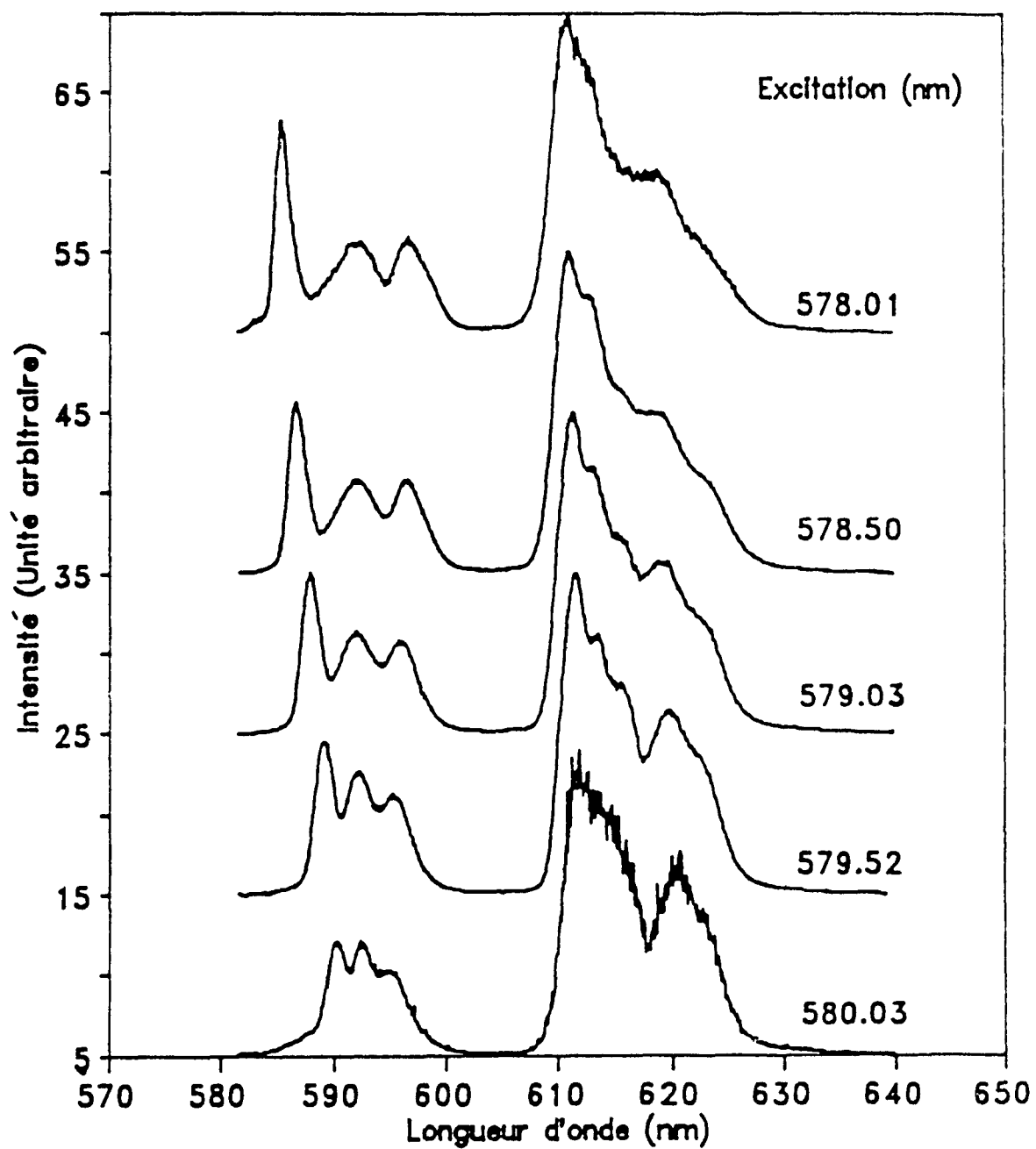


Figure 4.3.2 (suite).

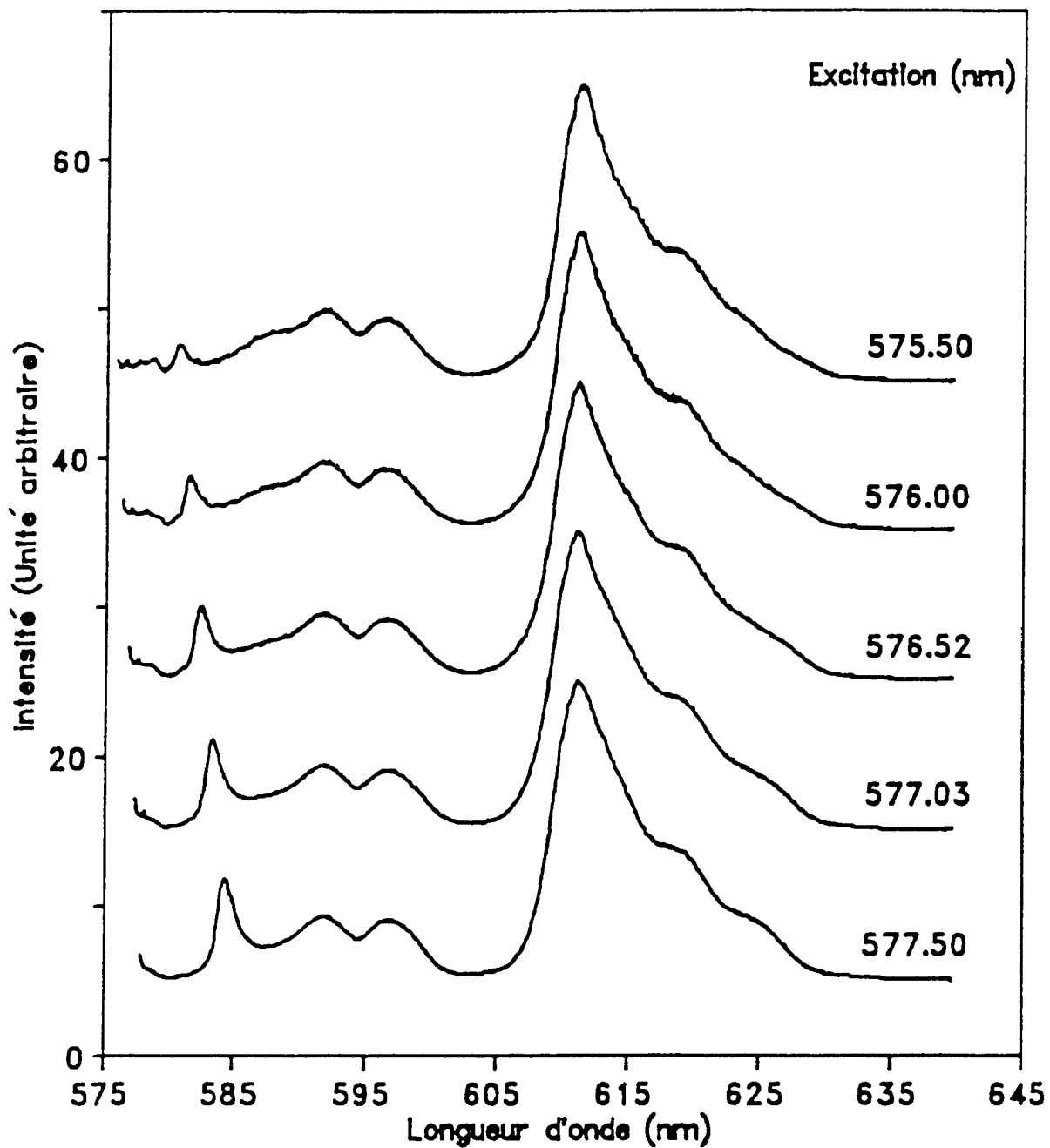


Figure 4.3.3 Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans le verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant des longueurs d'onde d'excitation différentes.

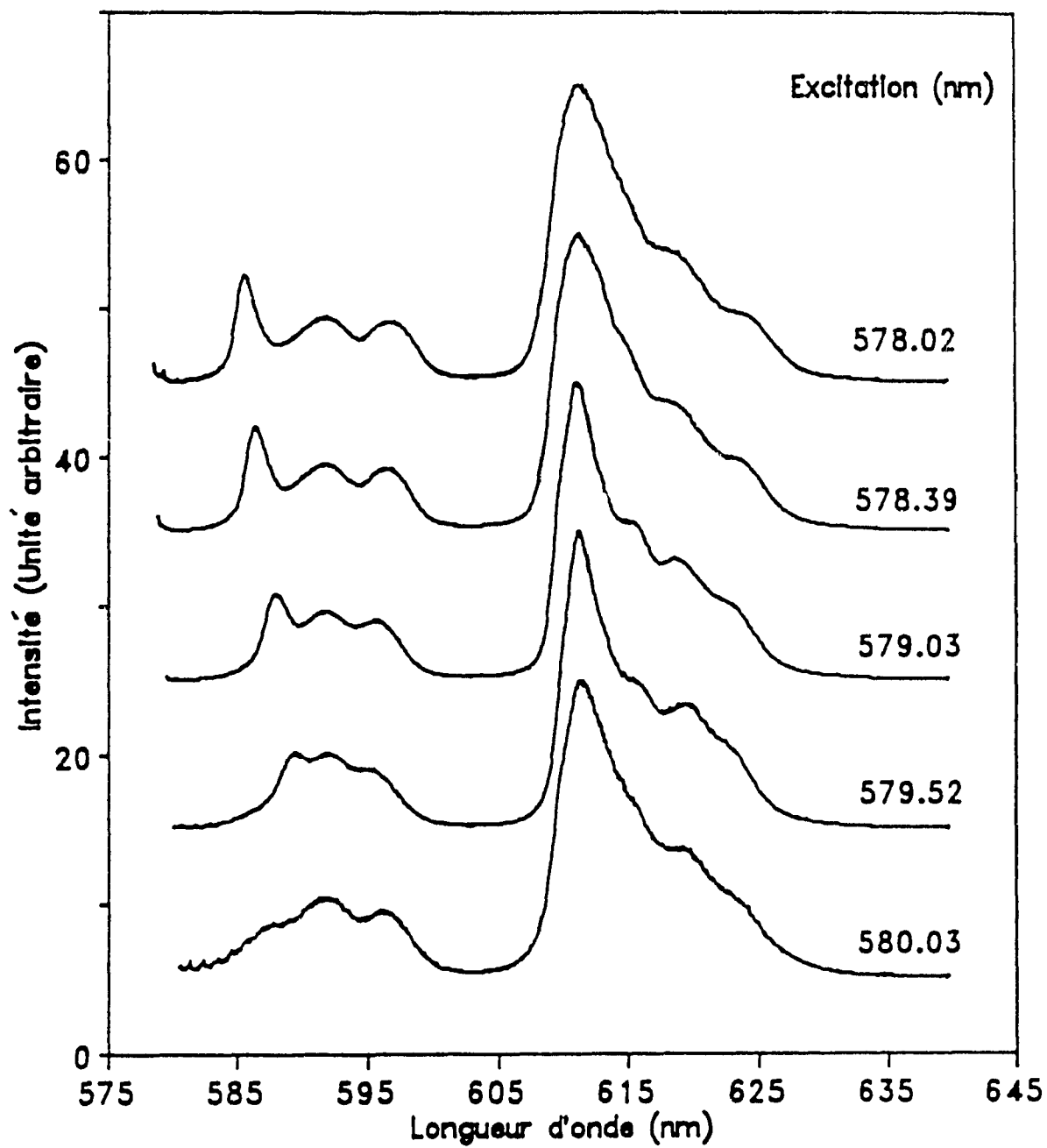


Figure 4.3.3 (suite)

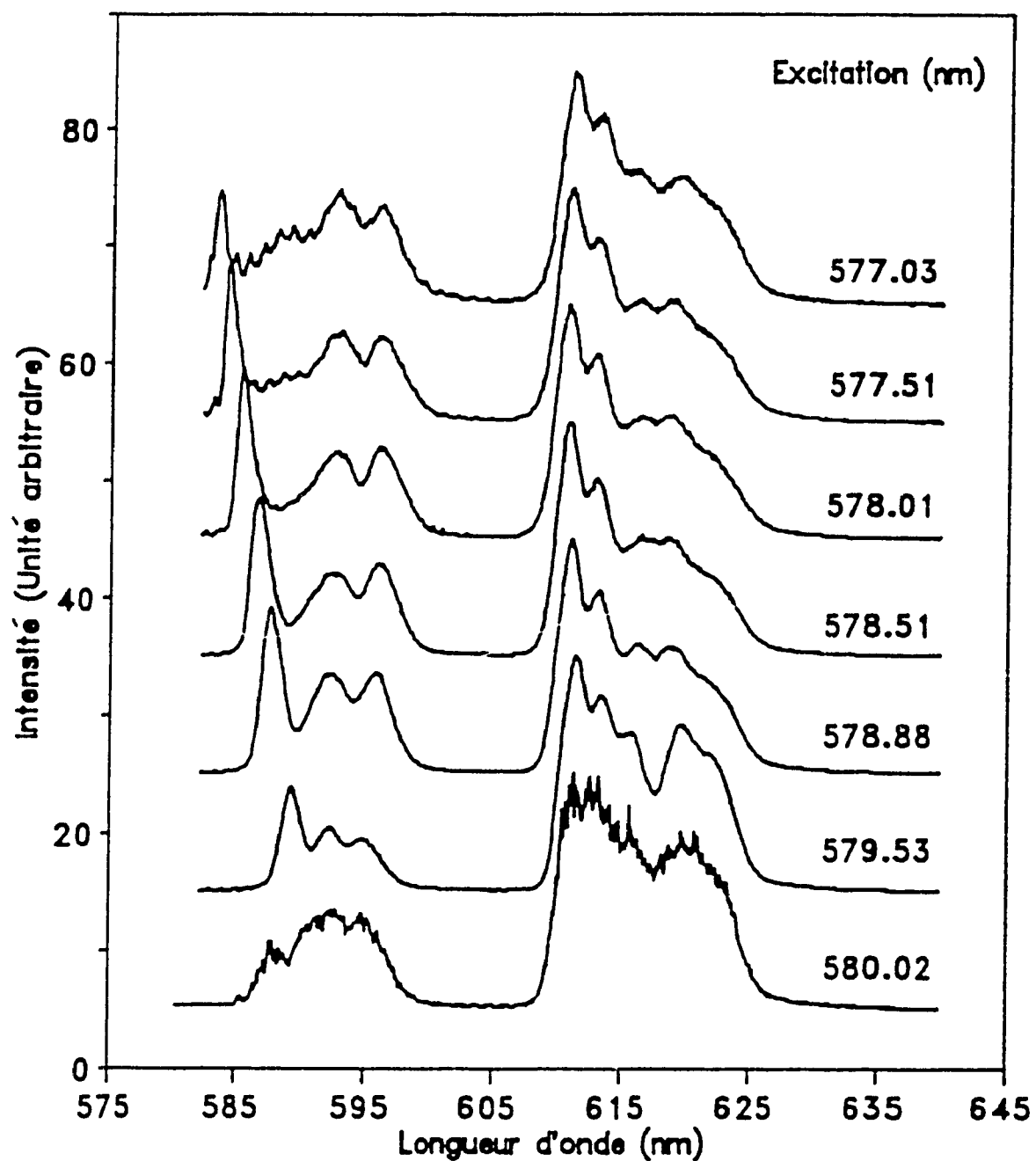
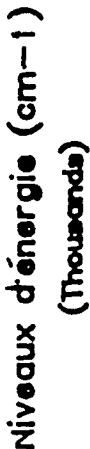


Figure 4.3.4 Spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} à 77 K dans le verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant des longueurs d'onde d'excitation différentes.



du 7F_0 , 7F_1 et 7F_2 par rapport au niveau émettant 5D_0 de l'ion Eu^{3+} , dans le verre dopé

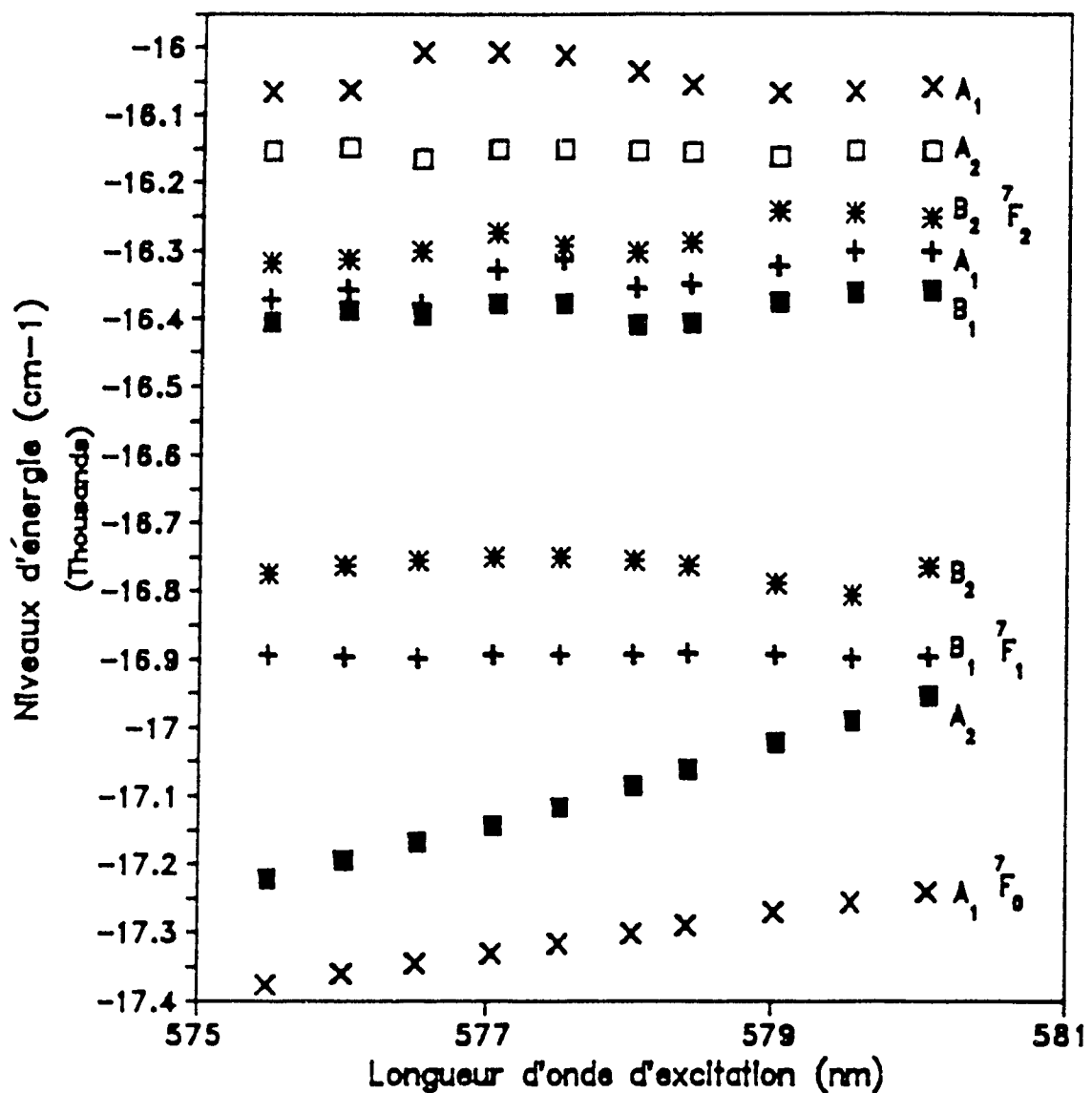


Figure 4.3.6 Énergie des composantes Stark, des émissions du 7F_0 , 7F_1 et 7F_2 par rapport au niveau émettant 5D_0 de l'ion Eu^{3+} , dans le verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de longueur d'onde d'excitation.

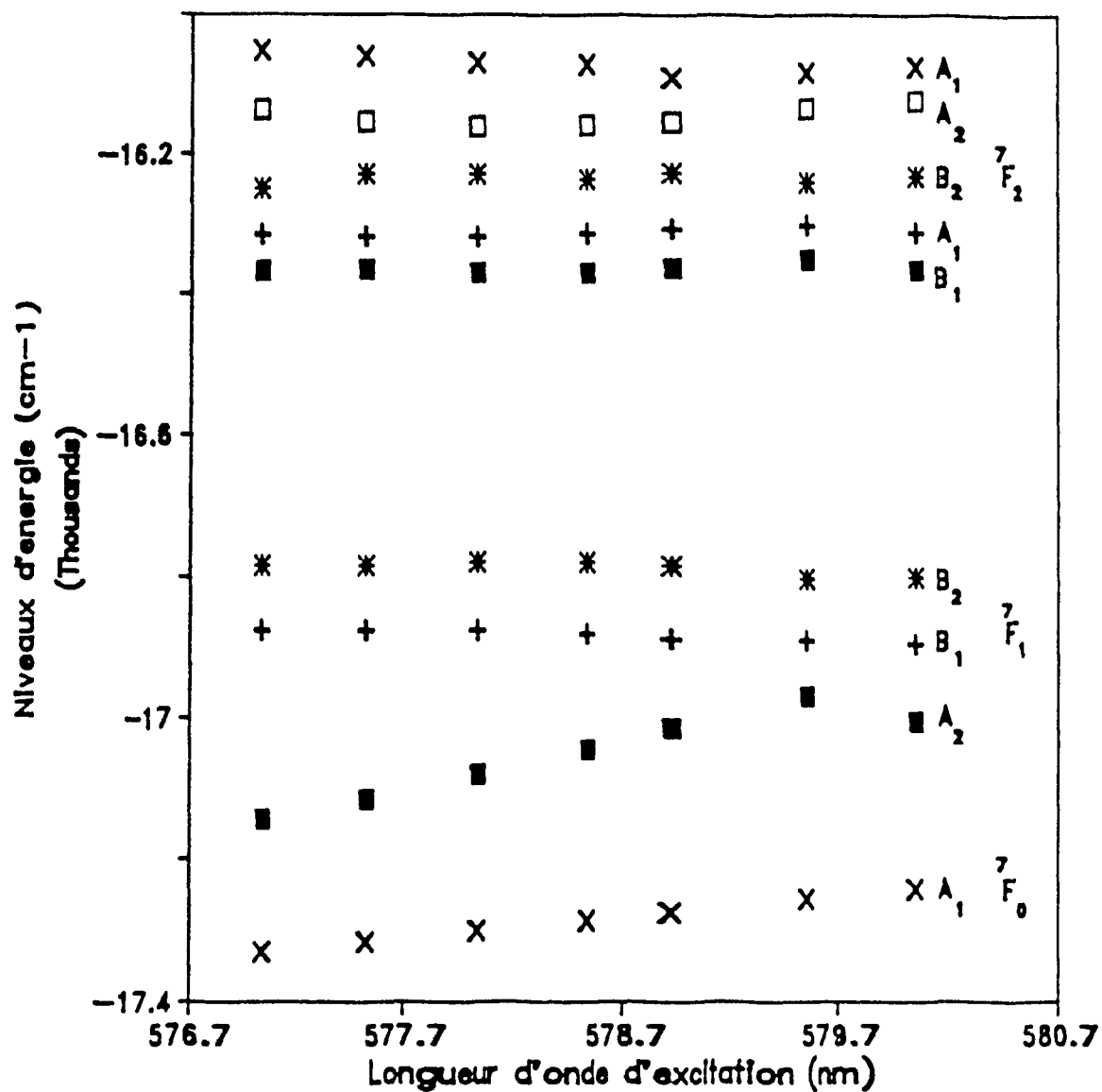


Figure 4.3.7 Énergie des composantes Stark, des émissions du 7F_0 , 7F_1 et 7F_2 par rapport au niveau émettant 5D_0 de l'ion Eu^{3+} , dans le verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de longueur d'onde d'excitation.

4.4 SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres de diffusion Raman des verres de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc dans le domaine de 20cm^{-1} à 1600cm^{-1} sont présentés à la Figure 4.4.1. Ces spectres ont été effectués en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514nm. Les fréquences des bandes Raman observées et leur assignation sont portées au Tableau 4.4.1.

À première vue, le verre de métaphosphate de plomb présente des bandes beaucoup plus résolues que pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc. De façon générale, deux bandes majeures sont prédominantes pour les trois différents verres. Il y a la bande située à 689.09cm^{-1} , 694.74cm^{-1} et 705.26cm^{-1} pour les verres de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc respectivement. Cette bande est reliée à une vibration symétrique du groupement $\text{P}-\text{O}-\text{P}$. Nous remarquons un déplacement vers les hautes fréquences de cette même bande pour les trois verres dans l'ordre suivant: $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu} < \text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu} < \text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$. Plusieurs auteurs [86-88] rapportent que l'intensité de cette bande est insensible à la présence d'ions modifiants dans la matrice vitreuse, elle peut donc être utilisée comme bande de référence. Nous observons pour cette même bande une partie asymétrique du côté à haute fréquence.

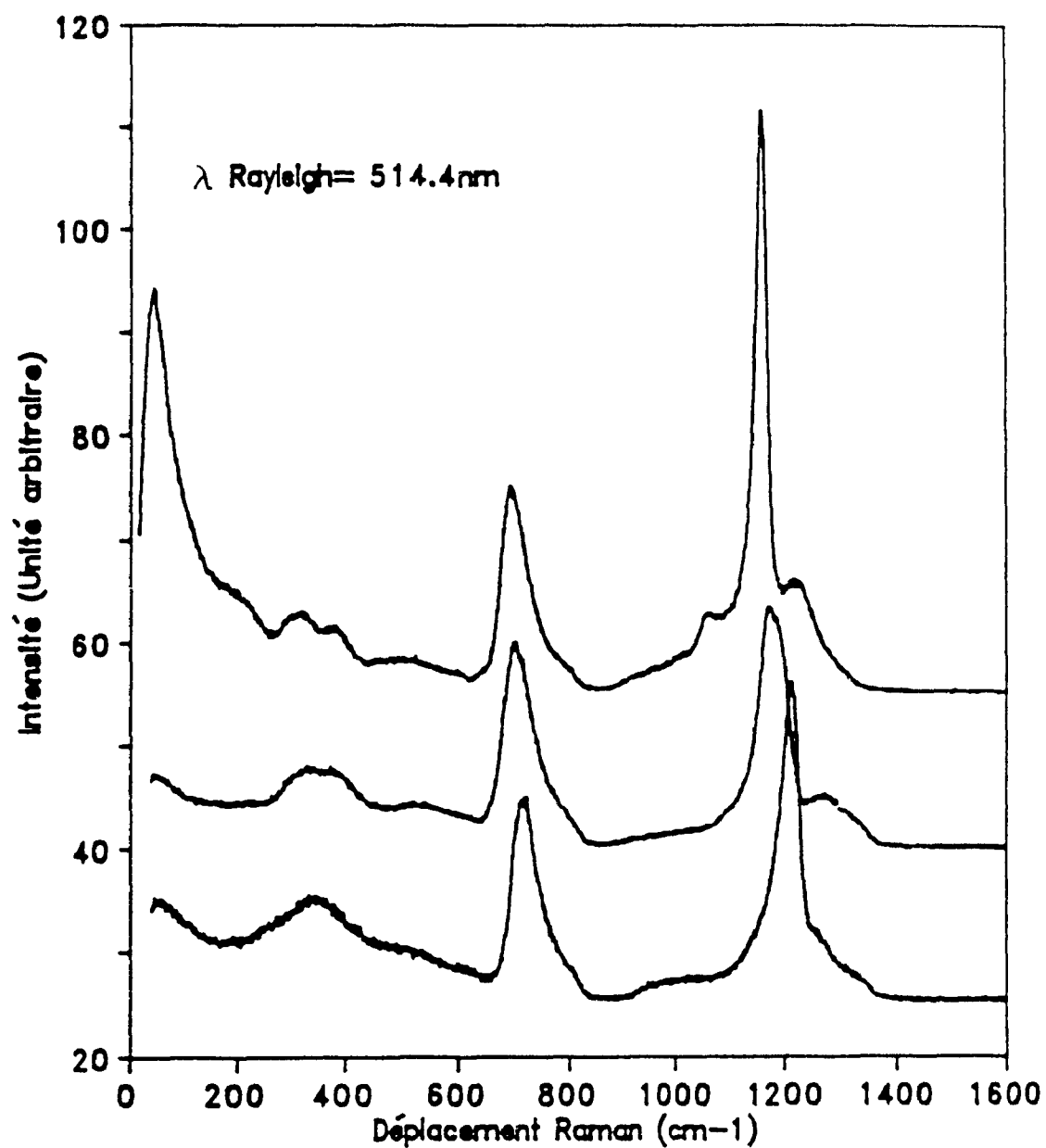


Figure 4.4.1 Spectres de diffusion Raman des verres dopés de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (bas).

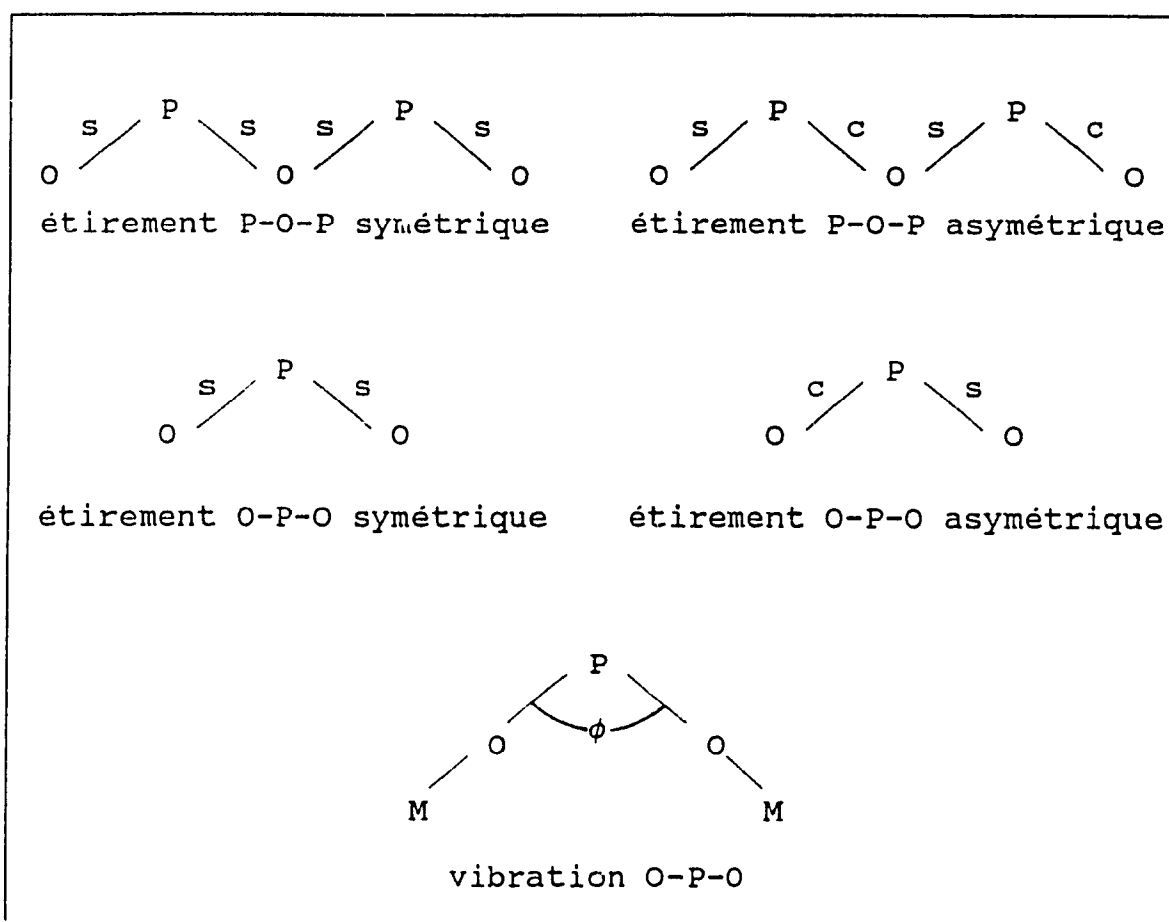
Tableau 4.4.1

Déplacement Raman pour les trois verres de métaphosphate et assignation des bandes.

| Assignation | Déplacement Raman (cm-1) | | |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ | $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ | $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ |
| | 40.91 | 47.36 | 52.63 |
| | 193.64 | | |
| chaîne P-O-P "pliage" | 311.82 | 300.00 | |
| PO_2 "pliage" | 398.42 | 360.00 | 342.10 |
| | 503.68 | 515.79 | 505.26 |
| vibration sym. P-O-P | 689.09 | 694.74 | 705.26 |
| | 793.64 | 800.00 | |
| vibration PO_3 terminal | 920.91 | 926.32 | 963.16 |
| | 1048.18 | 1084.21 | 1036.84 |
| vibration sym. O-P-O "étirement" | 1152.73 | 1173.68 | 1200.00 |
| vibration asym. O-P-O | 1216.36 | 1263.16 | 1252.63 |
| | 1284.55 | 1305.26 | 1310.53 |

La seconde bande importante est celle située à 1152.73cm^{-1} , 1173.68cm^{-1} et 1200cm^{-1} pour les verres de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc respectivement. Cette bande est attribuée à la vibration symétrique du groupement $\text{O}—\text{P}—\text{O}$. On constate également le même déplacement vers les hautes fréquences de cette bande tout comme la bande observée dans la région de 700cm^{-1} . L'ordre de déplacement est le suivant: $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu} < \text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu} < \text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$. Contrairement à la bande dans les environs de 700cm^{-1} , la bande à environ 1200cm^{-1} varie beaucoup en intensité. Tel que rapporté [86-88], cette bande est très sensible à un changement dans la matrice vitreuse. L'intensité relative de la bande à $\approx 1200\text{cm}^{-1}$ par rapport à la bande à $\approx 700\text{cm}^{-1}$ est de 1.17, 1.57 et 2.82 pour le verre de métaphosphate de baryum, de zinc et de plomb respectivement. La partie asymétrique de la bande à $\approx 1200\text{cm}^{-1}$ située du côté à basse fréquence est causée par l'augmentation de groupements PO_3^{-3} et PO_3^{-2} terminaux causée par l'ajout d'ion modifiant à la matrice vitreuse [89]. La position de la bande à $\approx 1200\text{cm}^{-1}$ est étroitement reliée à l'angle ϕ du groupement $\text{O}—\text{P}—\text{O}$ (Figure 4.4.2) [86-88, 90-92]. La bande située à 1152.73cm^{-1} pour le verre de métaphosphate de plomb est beaucoup plus mince que la bande correspondante pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc.

La bande qui apparaît dans la région de 1216cm^{-1} et



c: lien ponté
 s: lien non-ponté

Figure 4.4.2 Modes de vibration possibles du groupement
 P-O-P et O-P-O.

1263cm^{-1} est une bande satellite correspondant à l'élongation asymétrique du groupement PO_2 . Les bandes présentes dans la région de 300cm^{-1} à 400cm^{-1} sont dues à la déformation du groupement PO_2 . Les bandes présentes à des fréquences inférieures à 200cm^{-1} seront traitées au chapitre 4.5 sur la diffusion Raman basse fréquence.

4.5 RAMAN À BASSE FRÉQUENCE

À la Figure 4.5.1, on retrouve les spectres Raman (Stoke et anti-Stoke) basse fréquence de -150cm^{-1} à 150cm^{-1} pour les trois verres de métaphosphate soit: le $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$, le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ et le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ respectivement. Les spectres ont été normalisés sur le pic à $\approx 700\text{cm}^{-1}$ pour les raisons mentionnées dans les sections précédentes. La position du pic de boson a un déplacement Raman d'environ 38cm^{-1} . La position du pic de boson est directement reliée à la taille des unités structuraux présentes dans la matrice vitreuse [72,74,76,69]. Un facteur évident apparaît sur la Figure 4.5.1. L'intensité relative du pic de boson dans le cas du verre de métaphosphate de plomb est très intense comparée aux verres de métaphosphate de baryum et de zinc. Quelques auteurs [70,93] interprètent l'intensité du pic de boson comme étant une mesure de désordre pour les matériaux amorphes. Par contre, il ne faut cependant pas oublier l'importance des sections efficaces de diffusion

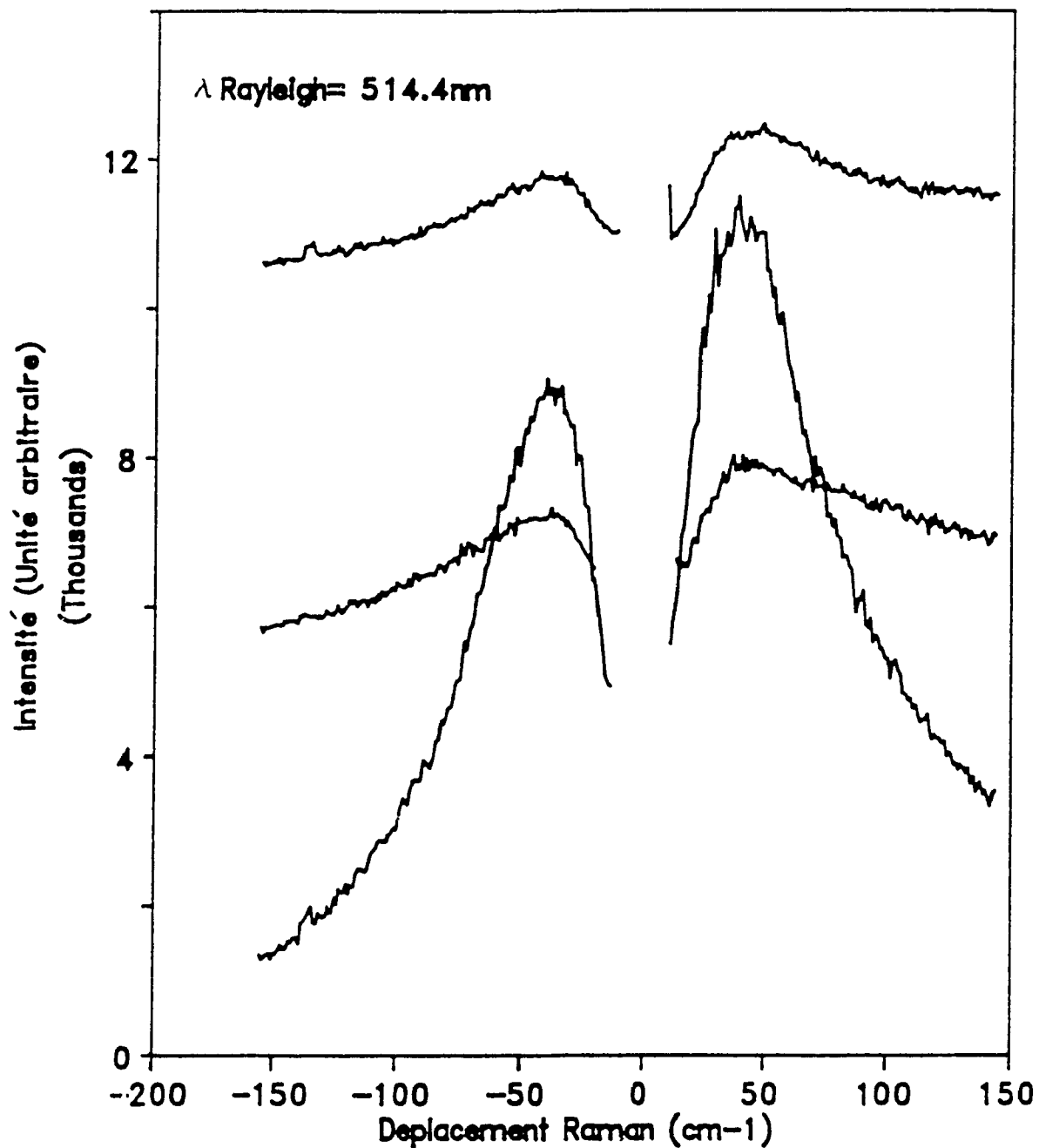


Figure 4.5.1 Spectres de diffusion Raman à basse fréquence des verres dopés de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (bas).

dans le verre qui peuvent influencer l'intensité du pic de boson. Un autre facteur important à considérer est la largeur du pic de boson. On remarque que la largeur du pic à la mi-hauteur dans le cas du verre de métaphosphate de plomb est moins grande que pour les deux autres verres. On associe la largeur du pic de boson à la distribution d'entités structurales à l'intérieur du verre [74,76]. Cet effet est mieux observé en utilisant les spectres réduits en intensité $I(\omega)/[n(\omega)+1]$ où $[n(\omega)+1]$ est le facteur de bose. L'élimination du facteur de bose nous permet de considérer que la densité Raman des états vibrationnels " $R(\omega)$ ", laquelle est directement responsable de la courbure [74], donc de la largeur de cohérence dans le réseau désordonné [74,94]. Aux Figures 4.5.2, 4.5.3 et 4.5.4, on retrouve les spectres Raman (Stoke) d'intensité réduite pour les trois verres de métaphosphate dans l'ordre suivant: $Ba(PO_3)_2:Eu$, $Zn(PO_3)_2:Eu$ et $Pb(PO_3)_2:Eu$ respectivement. On retrouve pour ces trois spectres des pentes calculées de 2.5890, 2.6969 et 2.7700 respectivement. C'est donc pour le verre de métaphosphate de plomb qu'on retrouve la valeur de pente la plus élevée. C'est donc le verre ayant le meilleur ordre en analogie avec la diffusion aux neutrons [74].

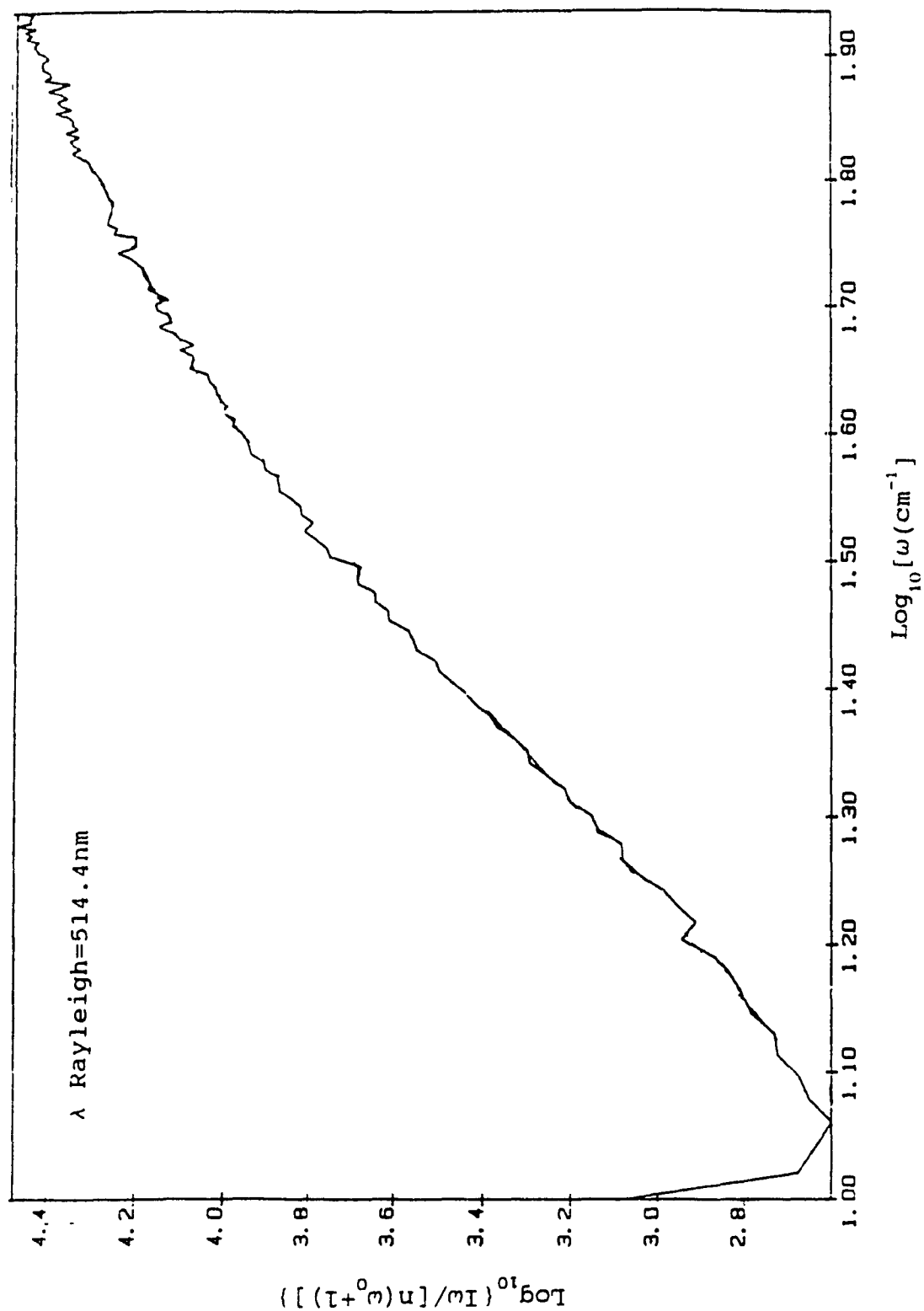


Figure 4.5.2 Spectres réduit de diffusion Raman à basse fréquence du verre dopé de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

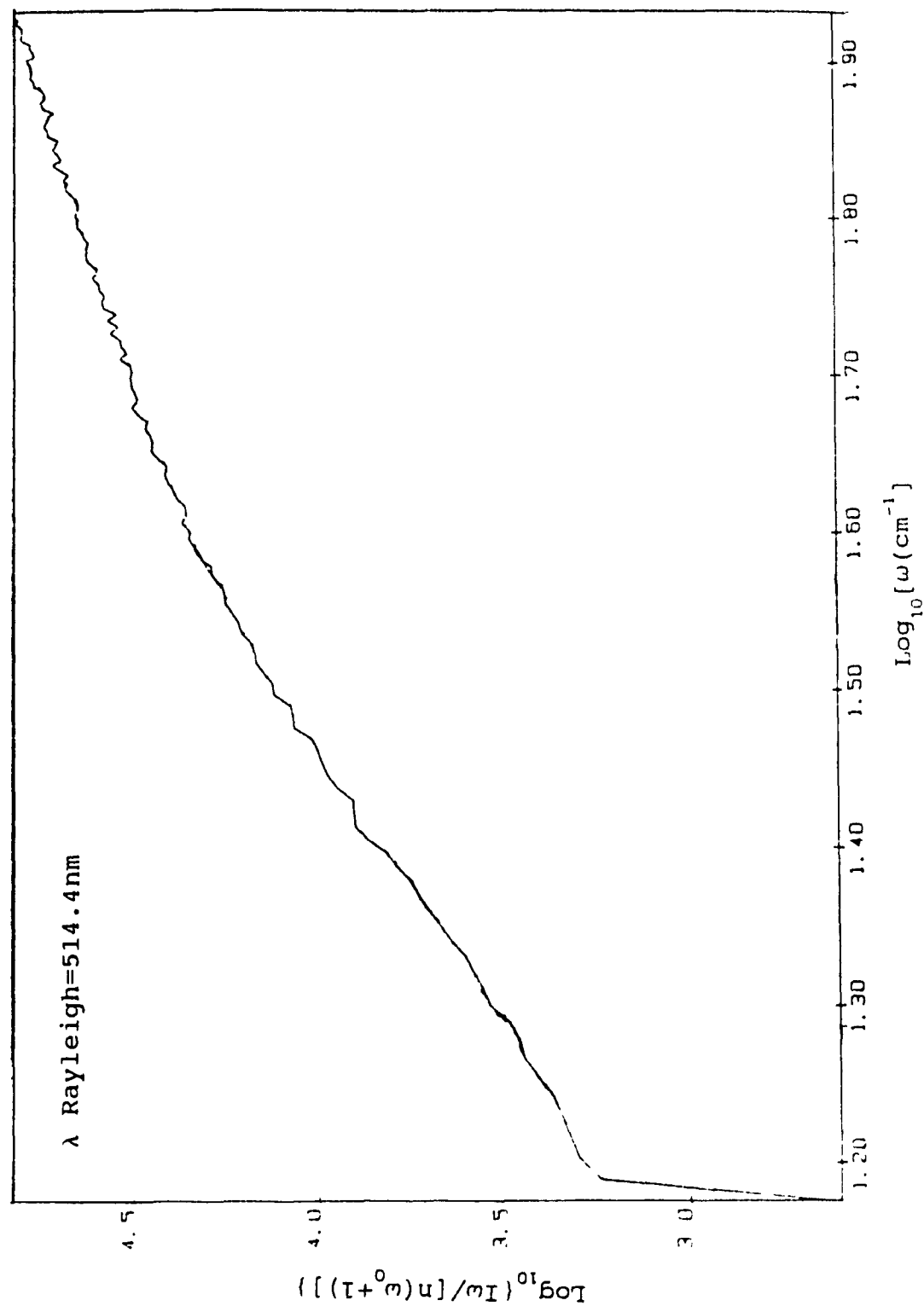


Figure 4.5.3 Spectres réduit de diffusion Raman a basse fréquence du verre dopé de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

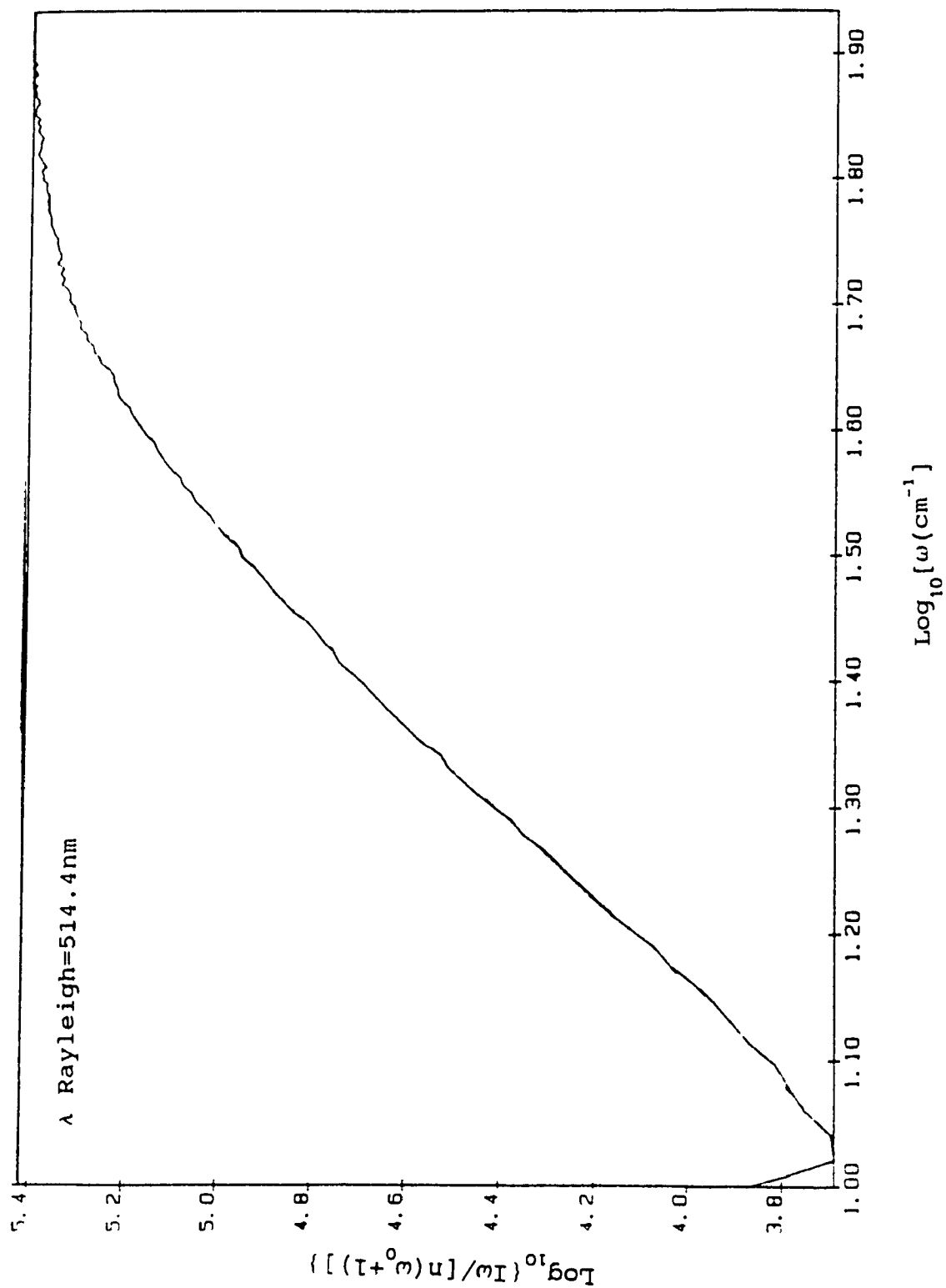


Figure 4.5.4 Spectres réduit de diffusion Raman à basse fréquence du verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

4.6 SPECTROSCOPIE D'AFFINEMENT DE RAIE SUR LES CÉRAMIQUES

Suite à la dévitrification complète des trois verres de métaphosphate, nous retrouvons à la Figure 4.6.1 les spectres à basse température (77 K) excités à 514.63nm pour la région $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$, 7F_1 et 7F_2 de l'ion Eu^{3+} pour le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$, le $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ et le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ respectivement. Nous pouvons assumer qu'à cette longueur d'onde, l'ensemble de tous les ions Eu^{3+} des différents sites énergétiques est excité par le laser puisque la lumière à cette longueur d'onde correspond à une énergie supérieure à l'énergie nécessaire pour exciter directement la transition $^5D_1 \longleftarrow ^7F_0$.

La première constatation est de voir que seulement dans le cas du métaphosphate de plomb qu'il semble y avoir des ions Eu^{3+} qui se seraient logés dans la phase cristalline alors que pour les deux autres le spectre est identique au spectre pris du verre.

La Figure 4.6.2 montre le spectre du $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$. Le point marquant de ce spectre est la présence de deux bandes observables dans la région d'émission de la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ ayant leur maximum à 577.81nm et à 578.38nm, indiquant que l'émission provient de plus d'un site. La largeur de bande à la mi-hauteur pour chacune des bandes d'émission ($^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$) est de 7cm^{-1} , ce qui est

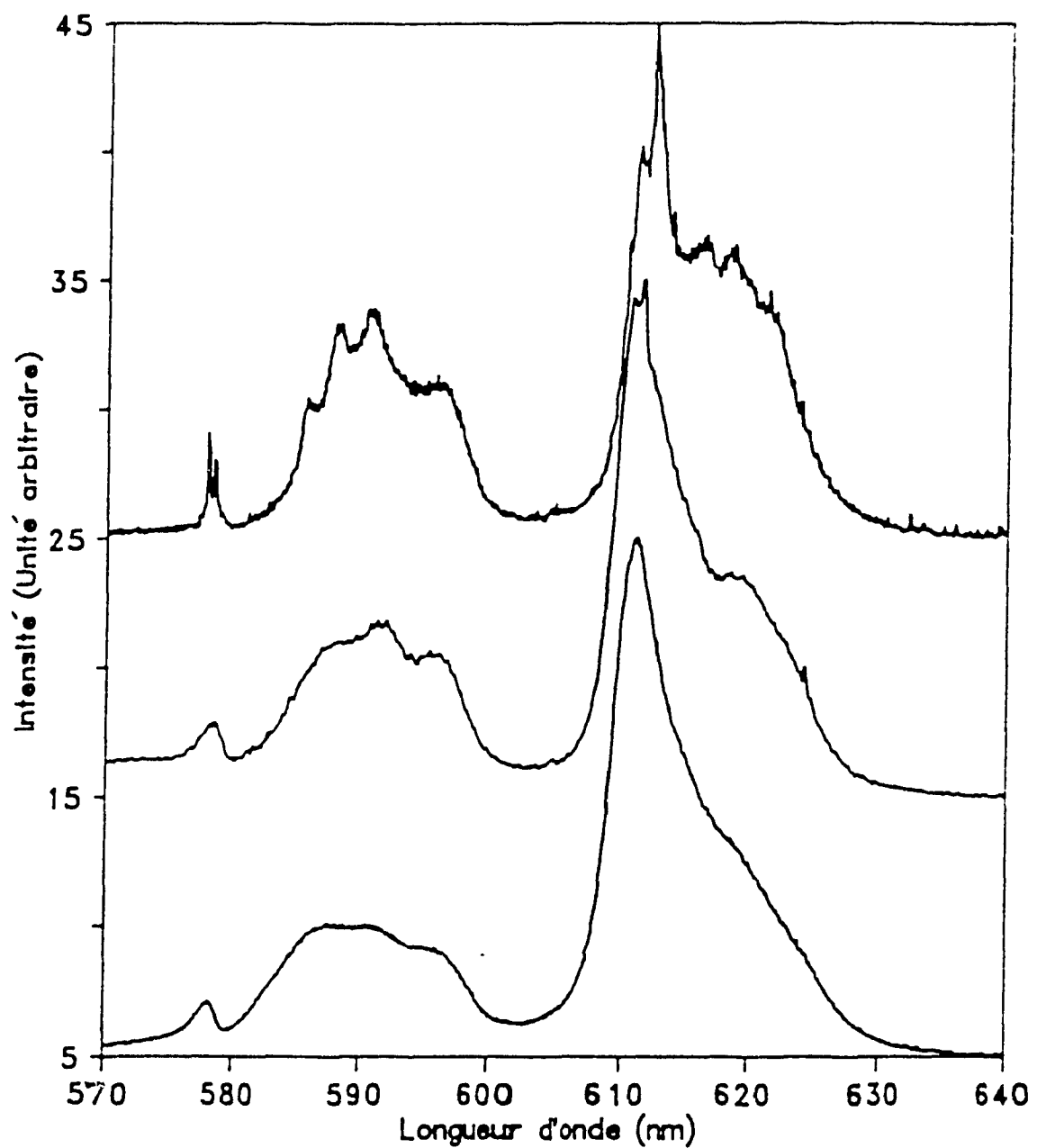


Figure 4.6.1 Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans les céramiques dopés de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ (haut), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ (milieu) et $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ (bas). Excitation à 514.63nm.

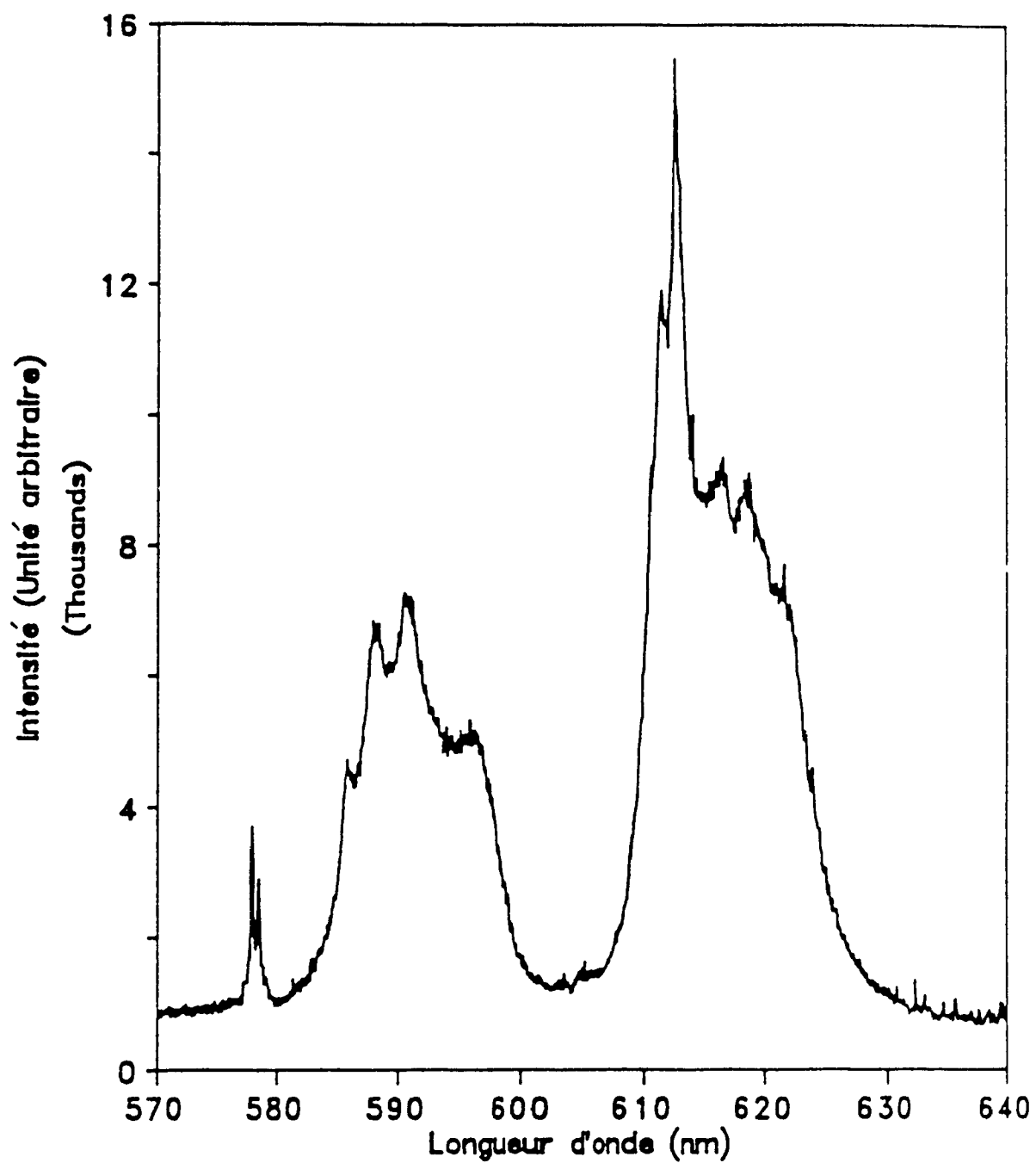


Figure 4.6.2 Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Excitation à 514.63 nm.

comparable à un monocristal de tartrate de calcium tétrahydraté [83] et plus petite que d'autres céramiques (voir Tableau 4.3.1).

Les deux bandes ont été identifiées comme étant des transitions $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$. Par la suite, la longueur d'onde du laser fut accordée successivement en résonnance (maximum de la bande) pour chacune d'elle et par la suite à l'intérieur de la bande inhomogène. Les spectres de fluorescence distincts (Figure 4.6.3) furent obtenus pour l'excitation dans la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ à 577.81nm (a) et 578.38nm (b). Les spectres obtenus en excitant en résonnance au maximum des deux $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ correspondent à la fluorescence d'ions Eu^{3+} dans un site monocristallin. Pour chacune des longueurs d'onde d'excitation, on retrouve une bande large et un bruit de fond (faible) provenant d'ions Eu^{3+} restant dans la phase du verre.

Les Figures 4.6.4 et 4.6.5 représentent les spectres d'émission d'affinement de raie obtenus en balayant les deux régions à l'aide d'un laser au colorant accordable. Dû à une largeur de bande assez petite des bandes $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$, le nombre de spectre est limité. Pour simplifier le reste de la discussion, notons que la région 1 correspond à la bande 577.81nm et la région 2 à la bande 578.38nm. Pour la première région, on remarque que l'intensité relative des multiplets 7F_1 et 7F_2 est légèrement à l'avantage du 7F_2 .

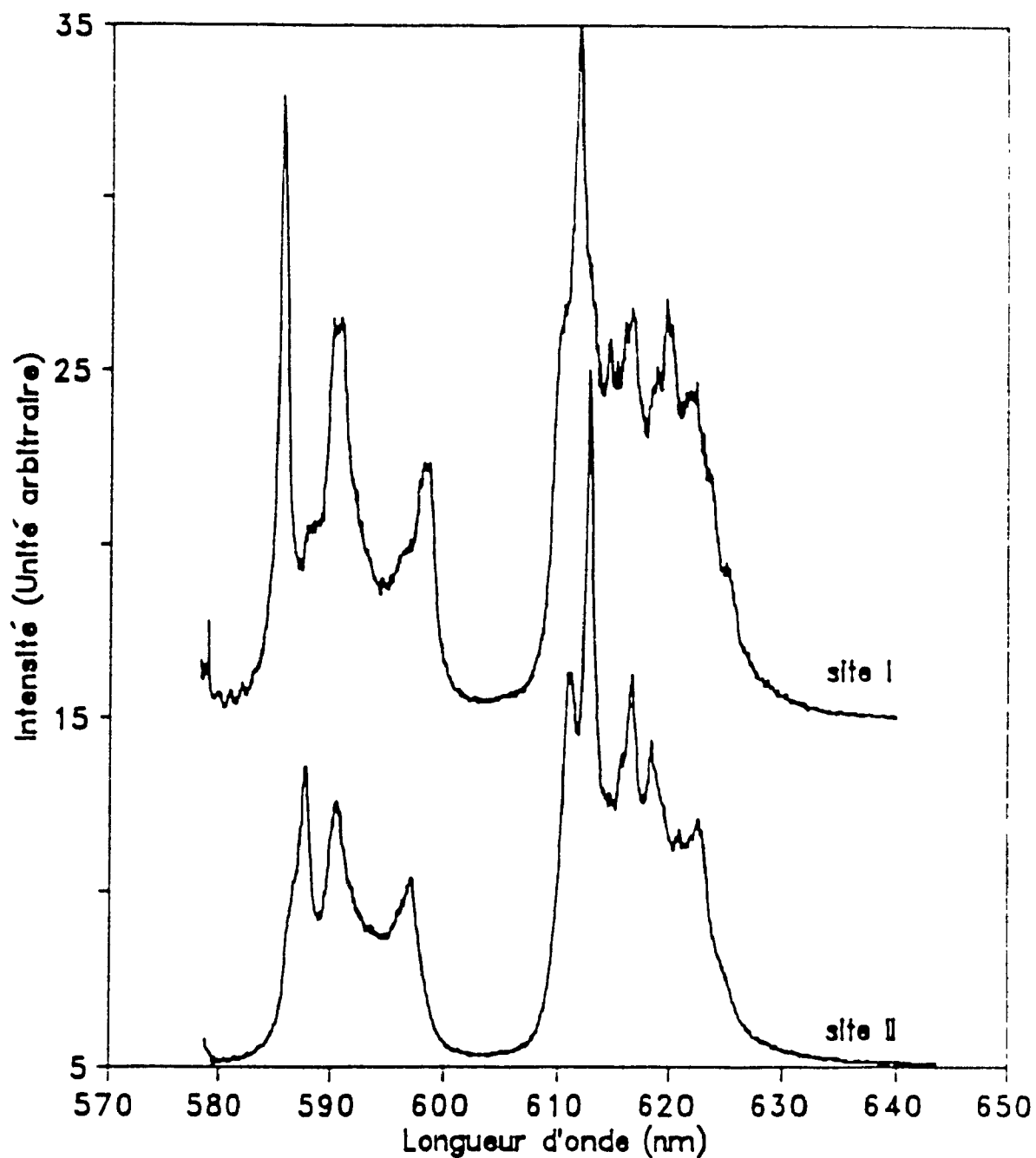


Figure 4.6.3 Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Excitation en résonance dans chacun des deux sites ($\lambda_{\text{exc.}} = 577.81\text{nm}$ pour le site I et $\lambda_{\text{exc.}} = 578.38\text{nm}$ pour le site II).

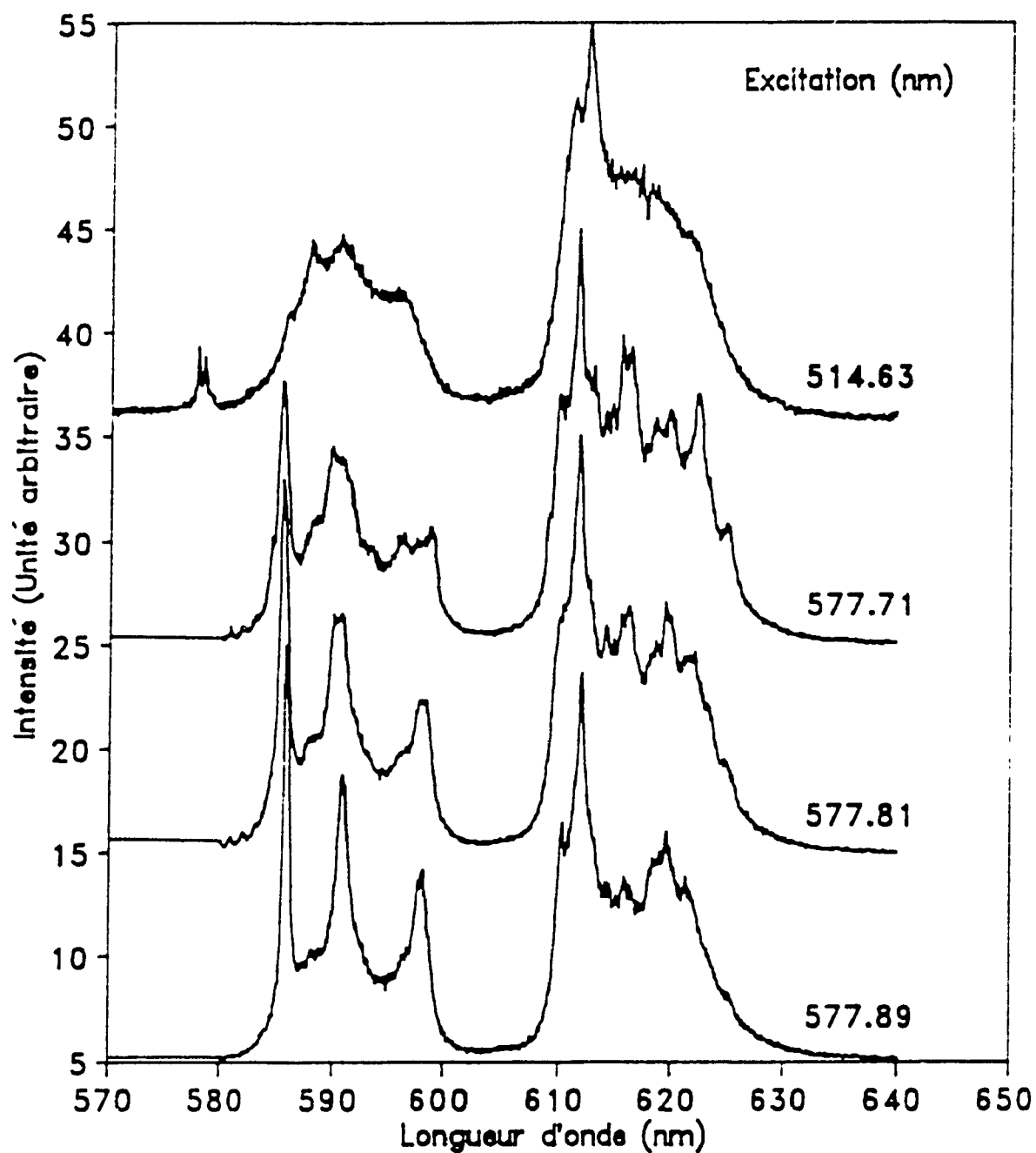


Figure 4.6.4 Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation à l'intérieur de la bande ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ dans le site I.

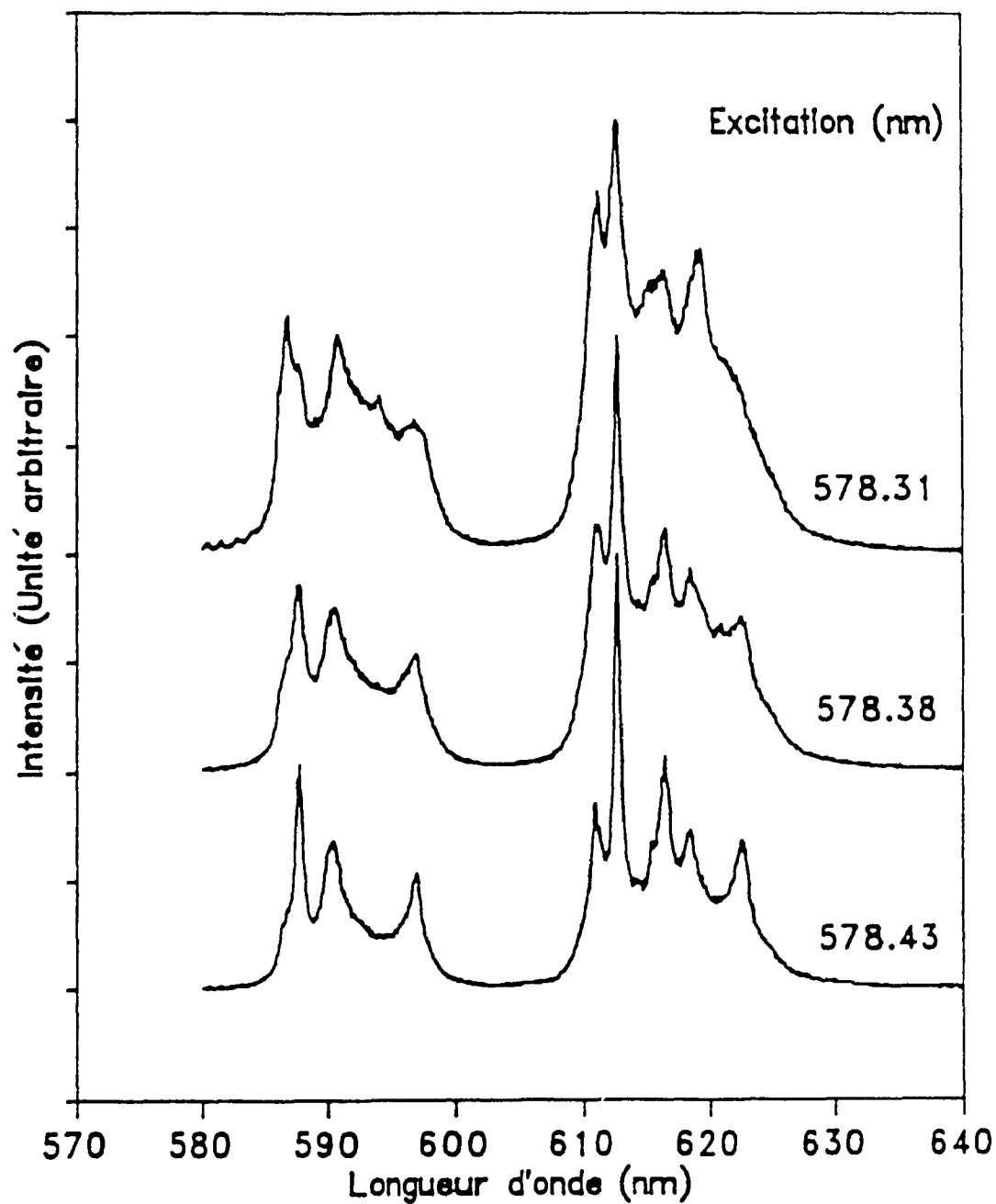


Figure 4.6.5 Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation à l'intérieur de la bande ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ dans le site II.

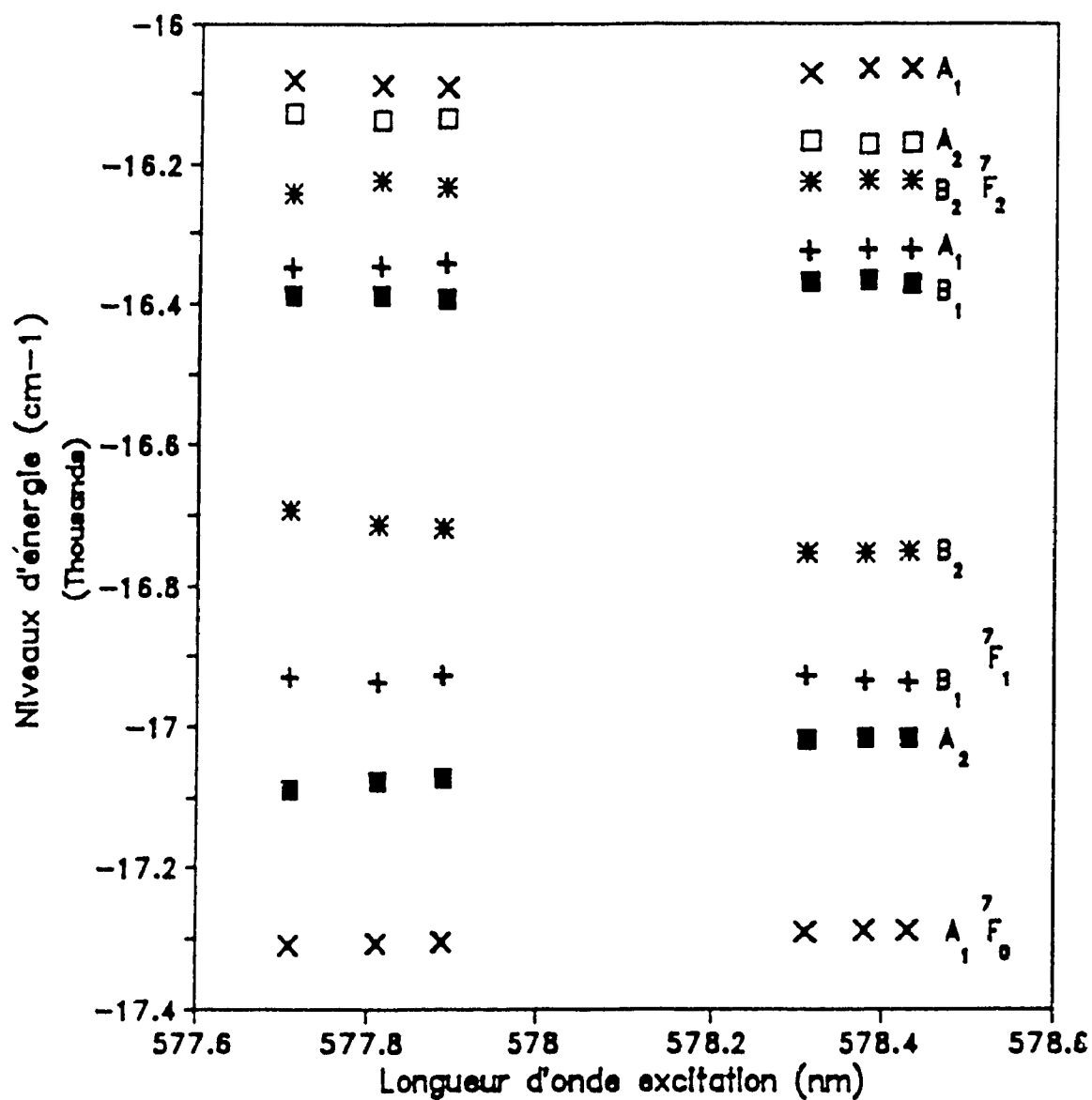


Figure 4.6.6 Energie des composantes Stark, des émissions du 7F_0 , 7F_1 et 7F_2 par rapport au niveau émettant 5D_0 de l'ion Eu^{3+} , dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

L'éclatement du niveau 7F_1 est approximativement de 363cm^{-1} . Quelque soit l'excitation, on retrouve toujours la présence du bruit de fond (bande large et faible) provenant de la phase vitreuse. Pour la région 2, on remarque que contrairement au cas précédent que l'intensité relative du 7F_2 comparé à 7F_1 est beaucoup plus importante en faveur du 7F_2 . L'éclatement du multiplet 7F_1 dans ce cas est plus faible (264cm^{-1}). Ceci peut s'expliquer par le fait que la région 2 se trouve à plus basse énergie que la région 1. On note également que les bandes sont plus larges dans la région 2. Les épaulements présents dans les spectres de la région 2 correspondent à des bandes de la région 1. Il y a donc transfert d'énergie de la région 1 à la région 2. Ceci expliquerait la largeur accrue des bandes de la région 2.

L'intensité d'émission provenant des transitions ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_3, {}^7F_4$ était beaucoup trop faible pour pouvoir les enregistrer. Il a donc été impossible de pouvoir en faire l'analyse.

L'énergie des composantes Stark des multiplets 7F_1 et 7F_2 par rapport au 5D_0 pour chacune des excitations en fonction de la longueur d'onde (énergie d'excitation 5D_0) est tracée à la Figure 4.6.6.

4.7 DIAGRAMME DE DIFFRACTION AUX RAYONS X

Le diagramme de diffraction aux rayons X présenté à la Figure 4.7.1 confirme que la seule phase cristalline présente est le métaphosphate de plomb. En effet, les indices de Miller trouvés s'ajustent de façon très claire avec une phase cristalline de métaphosphate de plomb. Il a été déterminé que l'échantillon de céramique était biphasique et consistait en une phase majeure et cristalline avec la présence d'une minime phase vitreuse. Cette phase vitreuse résiduelle est représentée par une bande large entre 7.7 et 17.7 (2θ). Les diagrammes de diffraction aux rayons X n'ont pas été effectués sur le métaphosphate de baryum et de zinc car selon les spectres d'émission, l'ion Eu^{3+} est absent de la phase cristalline.

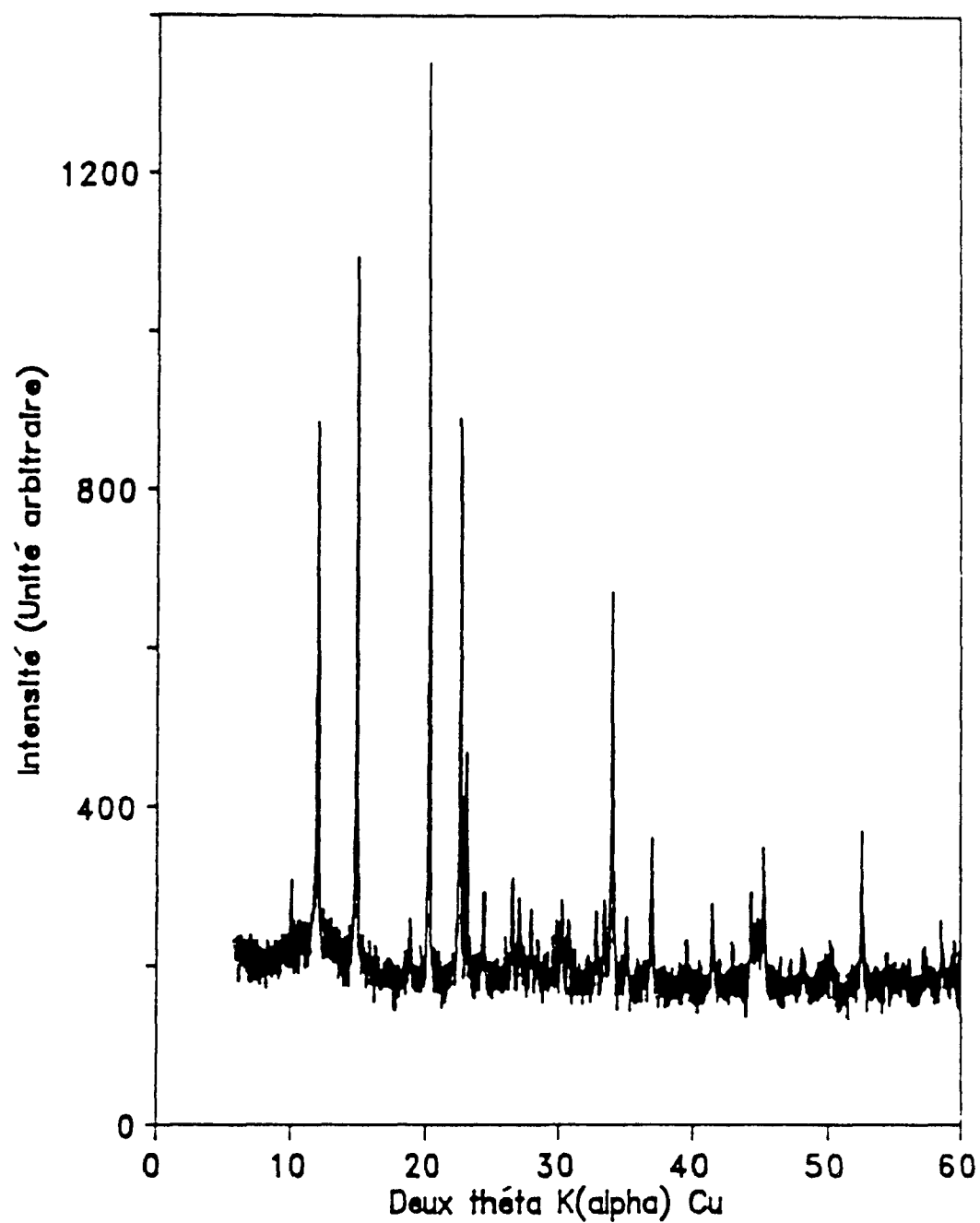


Figure 4.7.1 Diagramme de diffraction aux rayons-X de l'échantillon de céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

CHAPITRE 5

5 DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

5.1 INTRODUCTION

La contribution majeure de la spectroscopie laser dans l'étude des propriétés optiques en général est qu'elle fournit une méthode permettant d'éliminer la contribution inhomogène et permet ainsi de dériver des propriétés, lesquelles sont intrinsèques pour certains centres ou une transition donnée. Le point important de cette discussion est l'application de la spectroscopie d'affinement de raie pour étudier les comportements spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} dans des verres de métaphosphate.

5.2 ANALYSE DES SPECTRES D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE

Les spectres d'absorption ont permis de calculer les paramètres de Judd-Ofelt Ω_j , qu'on appelle paramètres phénoménologiques ou paramètres d'intensité. Ces paramètres sont reliés directement à l'intensité des bandes d'absorption. Plusieurs auteurs [58,59,95] ont rapporté une relation entre les paramètres de Judd-Ofelt et la structure de l'hôte étudié. Le paramètre Ω_2 est très sensible à l'ordre à courte distance. Celui-ci réfère donc à la longueur des liens, au caractère covalent, au changement

structural dans le voisinage de l'ion Eu^{3+} ainsi que la grosseur des ions présents. Les paramètres Ω_4 et Ω_6 , quant à eux, sont peu affectés par l'ordre à courte distance [59]. Reisfeld et Jorgensen [59] ont d'ailleurs proposé qu'ils puissent servir d'indicateur de viscosité dans la matrice vitreuse.

Il a été observé à plusieurs reprises que Ω_2 variait énormément avec l'environnement immédiat de l'ion fluorescent. L'intensité relative de Ω_4 et Ω_6 avec l'environnement a cependant été douteuse jusqu'à ce que soit bien connu que A_{tp} [65], du moins quand il est calculé à partir du modèle de la charge ponctuelle, était très sensible envers la position des ligands. Il a cependant été argumenté que la partie angulaire des fonctions $4f$ peut être modifiée par la covalence et ceci affecte partiellement Ω_2 [103].

Beaucoup d'études faites par Jorgensen [29], Judd [57] et Carnall [63] ont permis de constater que le paramètre Ω_2 était très sensible aux voisins à courte distance donc au champ cristallin local. Ceci nous a permis d'avoir une bonne indication de la covalence des liens ion-oxygène. En effet, plus le lien est covalent et plus le paramètre Ω_2 augmente en valeur.

En suivant les spectres de fluorescence (Figure 4.1.2), on constate qu'il existe un important lien entre le rapport d'intensité des bandes $I(^5D_0 \longrightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \longrightarrow ^7F_1)$ et le paramètre Ω_2 . En observant les valeurs Ω_2 obtenues à partir des spectres d'absorption, (Tableau 4.3.2.1), nous constatons qu'effectivement ils ont la même tendance que la transition hypersensible, $^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$. Il nous est donc possible, à partir des paramètres ou de l'intégrale des différentes bandes "I", de prédire la covalence des verres de différentes compositions. Après avoir effectué les calculs de la force de l'oscillateur, nous remarquons pour la bande hypersensible, $\Delta J=2$, que pour le verre de métaphosphate de plomb on retrouve la valeur la plus faible (Tableau 4.2.1). Ceci nous indique que le champ cristallin affecte moins l'ion Eu^{3+} dans ce verre que dans les deux autres verres. Ceci se traduit par une bande $\Delta J=2$ plus faible et conséquemment, un paramètre Ω_2 plus faible aussi. On constate d'ailleurs que pour le verre de métaphosphate de plomb, on retrouve le temps de déclin, calculé sur la bande $^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$, le plus long. Ceci confirme donc les valeurs de la force de l'oscillateur obtenues par les spectres d'absorption. Le verre de métaphosphate de plomb ayant la force d'oscillateur la plus faible, probabilité de transition plus faible, il était évident que nous devions avoir un temps de déclin plus long. C'est ce que l'on peut d'ailleurs observer (Tableau 4.2.3), tel que le démontre les paramètres Ω_2 pour les trois verres de métaphosphate. Il

semble assez évident que c'est dans le verre de métaphosphate de plomb que le champ cristallin aura le plus petit effet sur l'environnement immédiat de l'ion Eu^{3+} . Cela nous indique également que c'est dans le verre de métaphosphate de plomb que le lien $\text{Eu}-\text{O}$ sera le moins covalent. Sachant que le paramètre de Judd-Ofelt Ω_2 est relié à la covalence et/ou à un changement structural dans l'environnement immédiat de l'ion Eu^{3+} (effet à courte distance) et qu'il en est ainsi pour la transition hypersensible, il est hors de tout doute que les ions modifiants (Ba^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+}) jouent un rôle majeur sur la nature du champ appliqué sur l'ion Eu^{3+} . L'analyse des paramètres du champ cristallin par spectroscopie d'affinement de raie nous permettra donc de constater quelles sont les différences que l'on observe sur le champ cristallin dans chacun des trois verres de métaphosphate.

5.3 ANALYSE DES SPECTRES D'ÉMISSION POUR UNE EXCITATION DANS

LA BANDE ${}^5\text{D}_1 \longleftrightarrow {}^7\text{F}_0$

Lorsqu'on excite les trois verres de métaphosphate dopés avec l'ion Eu^{3+} , avec une longueur d'onde de 514.63nm, on doit s'attendre à ce que tous les ions Eu^{3+} dans les différents sites énergétiques soient excités puisque cette longueur d'onde correspond à une énergie supérieure à l'énergie nécessaire pour exciter la transition ${}^5\text{D}_1 \longleftrightarrow {}^7\text{F}_0$.

Comme nous pouvons le constater à la Figure 2.1.1 , il y aura premièrement une relaxation non radiative du niveau 5D_1 au niveau 5D_0 et ensuite une émission radiative du niveau 5D_0 aux multiplets 7F_J .

Si nous considérons que dans les verres il y a un grand désordre, nous pouvons donc assumer que nous sommes en présence de sites de basse symétrie. Nous devrions donc observer un éclatement maximal des niveaux. Si l'on se réfère au Tableau 2.1.1 pour les sites de basse symétrie, nous devrions avoir un nombre de composantes Stark de trois pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$, cinq pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$, sept pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_3$ et finalement neuf pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_4$. Mais à cause de la largeur inhomogène des bandes, les composantes Stark ne sont pas résolues.

De façon générale, si nous regardons l'ensemble des bandes composant chacun des spectres, nous constatons que les verres de métaphosphate comparés aux verres de Cordierite (Figure 4.3.1) présentent un profil inhomogène beaucoup moins large. Ceci est tout à fait logique en considérant que pour les verres de métaphosphate, il s'agit de chaîne composées de tétraèdres de phosphate liés les uns aux autres. Donc il y aura une structure plus ordonnée que dans le cas des autres verres d'oxyde pour lesquels il n'y a pas de structure en chaîne mais plutôt une structure plus

aléatoire en trois dimensions.

5.3.1 INTERPRÉTATION DE LA TRANSITION ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$

En se référant à la Figure 4.3.1, la présence d'une bande à environ 578nm associée à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ indique la présence de sites de basse symétrie. Les études rapportées par Blasse et al. [96,97], confirment en effet que cette bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ se retrouve seulement dans le cas où la symétrie du site de l'ion Eu^{3+} permet des termes linéaires de champ cristallin. Les seules symétries permettant des termes linéaires du champ cristallin sont C_s , C_v et C_{nv} . Dans le cas où l'ion Eu^{3+} est dans un site de symétrie plus élevé, il n'y a aucun terme de champ cristallin linéaire permis, d'où l'absence de la bande de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. Dans le cas présent, nous étudions des verres. Il était donc à prévoir que nous étions en présence de sites de basse symétrie. La présence de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ le confirme bien. La plus haute symétrie que nous pouvons considérer dans nos verres est C_{2v} . Elle permet d'observer l'éclatement maximal des niveaux Stark.

5.3.2 ÉTUDE DE LA LARGEUR DE LA BANDE ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$

La Figure 5.3.2.1 est un agrandissement de la bande de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ pour différents verres. À l'aide de cette Figure, nous pouvons comparer la forme de cette bande, premièrement entre les verres de métaphosphate avec un verre d'oxyde (la cordiélite [24]) et deuxièmement les verres de métaphosphate entre eux.

À première vue ce qui frappe le plus à la Figure 5.3.2.1, est la différence de la largeur de la bande inhomogène de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ entre le verre de Cordiélite [24] et les trois verres de métaphosphate. Tel que vu précédemment au Tableau 4.3.1, la largeur de la bande à mi-hauteur pour la Cordiélite est de 119cm^{-1} , alors qu'elle varie entre 46 et 66cm^{-1} pour les trois verres de métaphosphate. Il est donc très évident que les verres de métaphosphate présentent une caractéristique assez différente des autres verres d'oxyde. En effet, tel que trouvé pour la Cordiélite, les autres verres d'oxyde présentent un profil assez semblable à ce dernier, c'est-à-dire une largeur à mi-hauteur qui varie entre 100 et 150cm^{-1} [23-25,27]. Les verres de métaphosphate sont assez particuliers puisque leurs largeurs de bande à mi-hauteur se situent entre les céramiques $\approx 20\text{cm}^{-1}$ [84] et les autres verres d'oxyde $\approx 120\text{cm}^{-1}$ [23-25,27] (voir Tableau 4.3.1). Leurs profils inhomogènes, considérablement réduits comparés

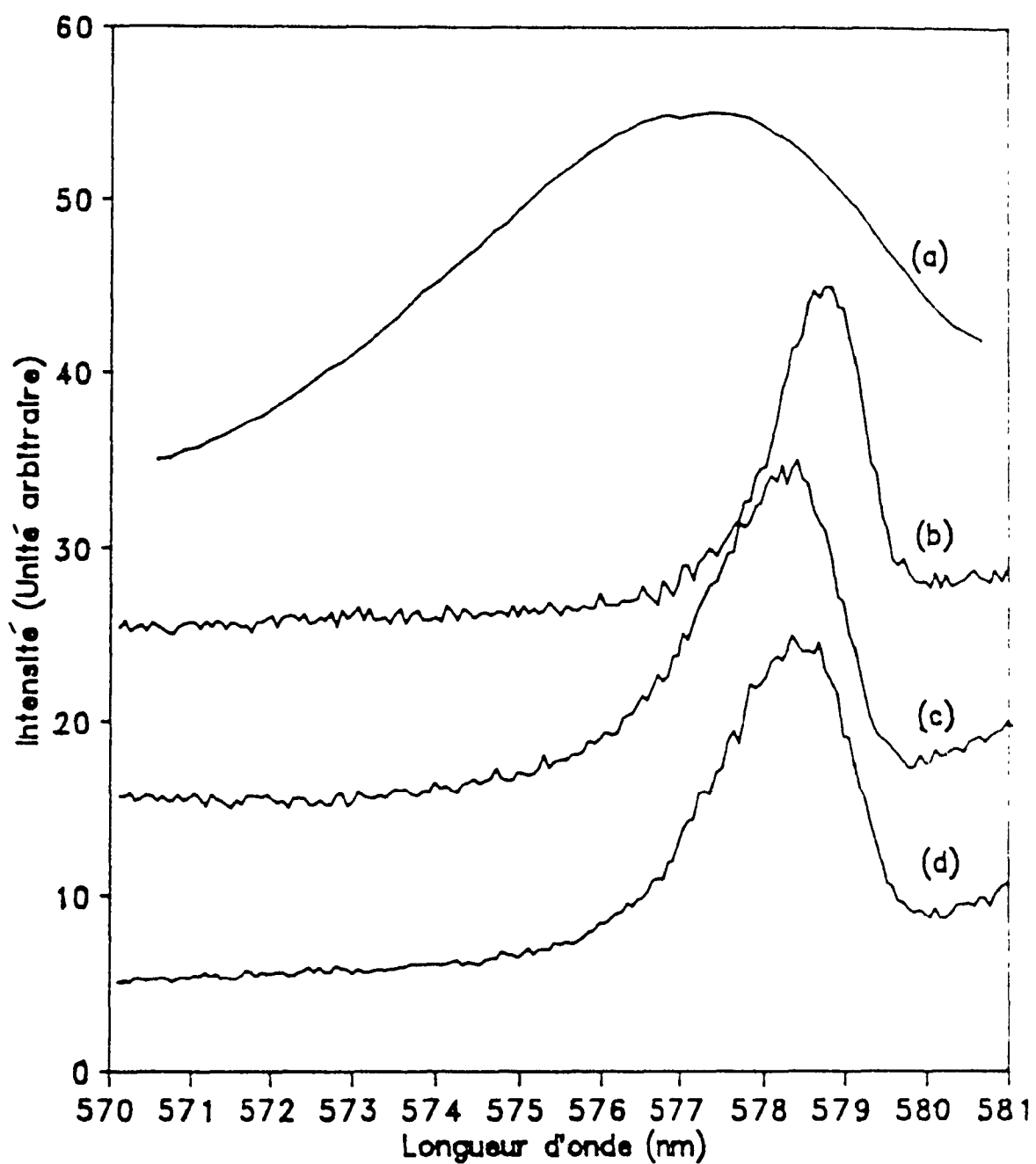
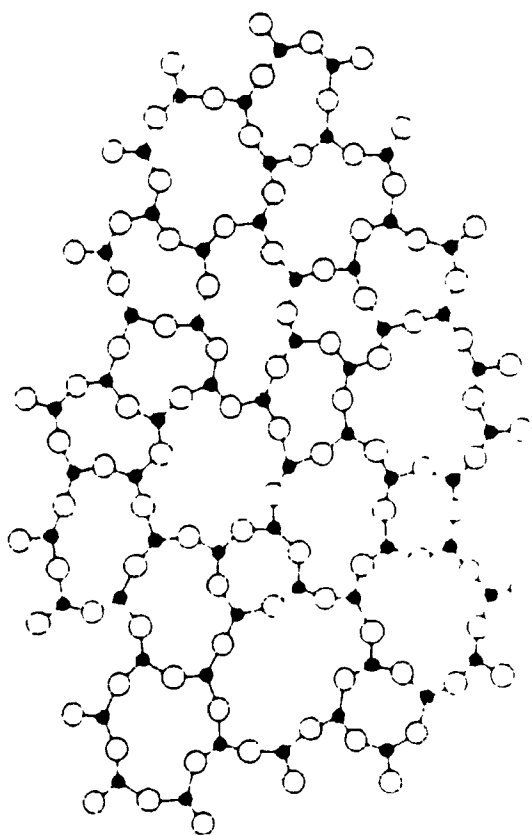


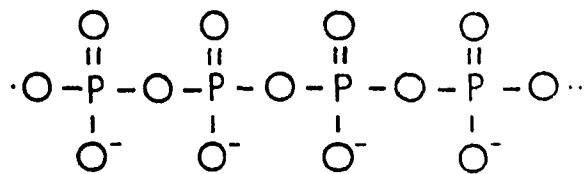
Figure 5.3.2.1 Spectres d'émission à 77 K de l'ion Eu^{3+} pour la bande $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ des verres dopés de (a) cordiérite ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$), de (b) $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, de (c) $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ et de (d) $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

aux autres verres d'oxyde, s'explique aisément par la structure même du verre. Comme nous l'avons vu précédemment au chapitre 2.2, la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ ne peut être éclatée par aucun champ cristallin. Nous devrions donc voir qu'une seule bande. La propriété d'inhomogénéité des bandes observées pour le verre étudié provient donc d'une distribution de différents sites énergétiques tel qu'expliqué en détail au chapitre 2.3. Plus il y a de sites énergétiques différents dans un verre, plus les bandes de son spectre d'émission seront larges. C'est ce que nous constatons pour le verre de Ccudiérite comparé aux verres de métaphosphate. Si nous regardons du côté structural, cela corrobore parfaitement aux prévisions vues précédemment puisque en se référant à la Figure 5.3.2.2, nous pouvons constater une énorme différence entre les verres de métaphosphate et les autres verres d'oxyde. Dans le cas des métaphosphates, la structure proposée par Sales [89] est mieux définie. Il s'agit de chaînes composées de tétraèdres de phosphate liés les uns aux autres tandis que pour les autres verres d'oxyde, il n'y a pas de chaîne mais bien une distribution très aléatoire de structures différentes en trois dimensions. Il est donc évident que pour les métaphosphates, ayant une matrice de base mieux structurée, le nombre de sites énergétiques différents occupés par l'ion Eu^{3+} , sera inférieurs comparativement aux autres verres d'oxyde ayant une matrice de base moins bien structurée. Ceci explique donc pourquoi nous observons une bande

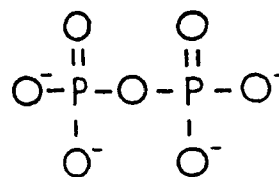


(a)

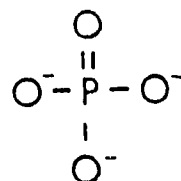
Chaîne de phosphate lineaire



Groupement pyrophosphate



Groupement orthophosphate



(b)

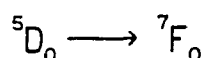
Figure 5.3.2.2 Représentation bidimensionnelle de verres d'oxydes. (a) Al_2O_3 et (b) phosphate [88].

inhomogene pour la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ beaucoup plus mince pour les verres de métaphosphate que pour le verre de Cordiérite.

Si nous comparons maintenant les verres de métaphosphate entre eux, nous serons en mesure d'observer l'influence des ions modifiants, (Pb^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+}) sur la matrice vitreuse. En regardant de plus près la Figure 5.3.2.1 ainsi que les valeurs présentées au Tableau 4.3.1, nous remarquons que la largeur de la bande à mi-hauteur augmente dans l'ordre suivant: $Pb(PO_3)_2:Eu < Ba(PO_3)_2:Eu < Zn(PO_3)_2:Eu$. La distribution de sites énergétiques est donc différente dans chacun des cas. Elle augmente dans le même ordre que la largeur à la mi-hauteur. Les ions modifiants ont donc un effet observable dans la matrice vitreuse puisqu'il s'agit de la même structure de base. Elle ne diffère seulement que par la présence de ces ions modifiants. Si on se réfère à la structure même du verre, nous savons que les ions modifiants se situent de façon interstitielle, c'est-à-dire se placent entre les chaînes de phosphate. Nous sommes donc en mesure de constater que les ions modifiants perturbent la structure de la matrice de façon à ce que le champ cristallin autour des ions Eu^{3+} soit affecté. Cette perturbation semble être la moins grande dans le cas du métaphosphate de plomb puisqu'il présente la bande la moins large donc un nombre de sites énergétiques moins grands. À la limite, on peut affirmer que l'ordre à

courte distance dans le verre de métaphosphate de plomb est meilleur que pour les deux autres verres. Dans l'autre extrême, c'est le métaphosphate de zinc qui semble avoir le moins d'ordre à courte distance. Son influence au niveau de la modification de la structure de la matrice de base est plus importante. L'analyse du champ cristallin nous permettra d'avoir une image beaucoup plus précise de l'influence de ces ions modifiants sur le champ cristallin autour de l'ion Eu^{3+} . Deux autres facteurs, inter liés, contribuent à la largeur des bandes à mi-hauteur. Il s'agit de l'énergie de la bande (sa position) et de la forme de celle-ci, c'est-à-dire son asymétrie.

5.3.3 ÉTUDE DE L'ASYMÉTRIE ET DE LA POSITION DE LA BANDE



a) Déplacement

Au Tableau 4.3.1, on retrouve la position de la bande correspondant à la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ et ce, pour les trois verres de métaphosphate. On remarque en effet sur la Figure 5.3.3.1, un déplacement vers le rouge de la bande dans l'ordre suivant: $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu} < \text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu} < \text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$. Ceci nous indique que plus l'ion Eu^{3+} interagit avec les oxygènes voisins, plus la bande correspondant à la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ se déplacera

vers le bleu. Dans le cas des trois verres de métaphosphate, nous observons que pour le verre de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ l'interaction du champ cristallin avec l'ion Eu^{3+} est la plus grande tandis que pour le verre de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$, l'interaction est la moins importante. Tel que mentionné auparavant, les ions modifiants s'introduisent entre les chaînes de phosphate. Ils sont donc responsables de la distance entre les chaînes. Alors plus les chaînes seront près de l'ion Eu^{3+} et plus l'interaction entre l'ion Eu^{3+} et les oxygènes voisins sera grand et par conséquent, un déplacement vers le bleu plus important. On peut donc supposer que c'est dans le cas du métaphosphate de zinc que les chaînes de phosphate sont plus près de l'ion Eu^{3+} .

b) Asymétrie

En observant la Figure 5.3.3.1, on remarque également pour chacune des bandes une asymétrie vers le bleu du côté à haute énergie. On constate que plus la position de la bande est à haute énergie, plus l'asymétrie est prononcée à haute énergie. Cette partie asymétrique a pour conséquence d'élargir la bande comme on peut le constater au Tableau 4.3.1. On explique cette asymétrie de la bande par un mélange des fonctions d'onde avec la distribution Gaussienne causée par un champ cristallin non homogène dans le verre. Ceci a pour effet d'abaisser le niveau $^7\text{F}_0$, résultant en une contribution inégale avantagée dans la partie à haute

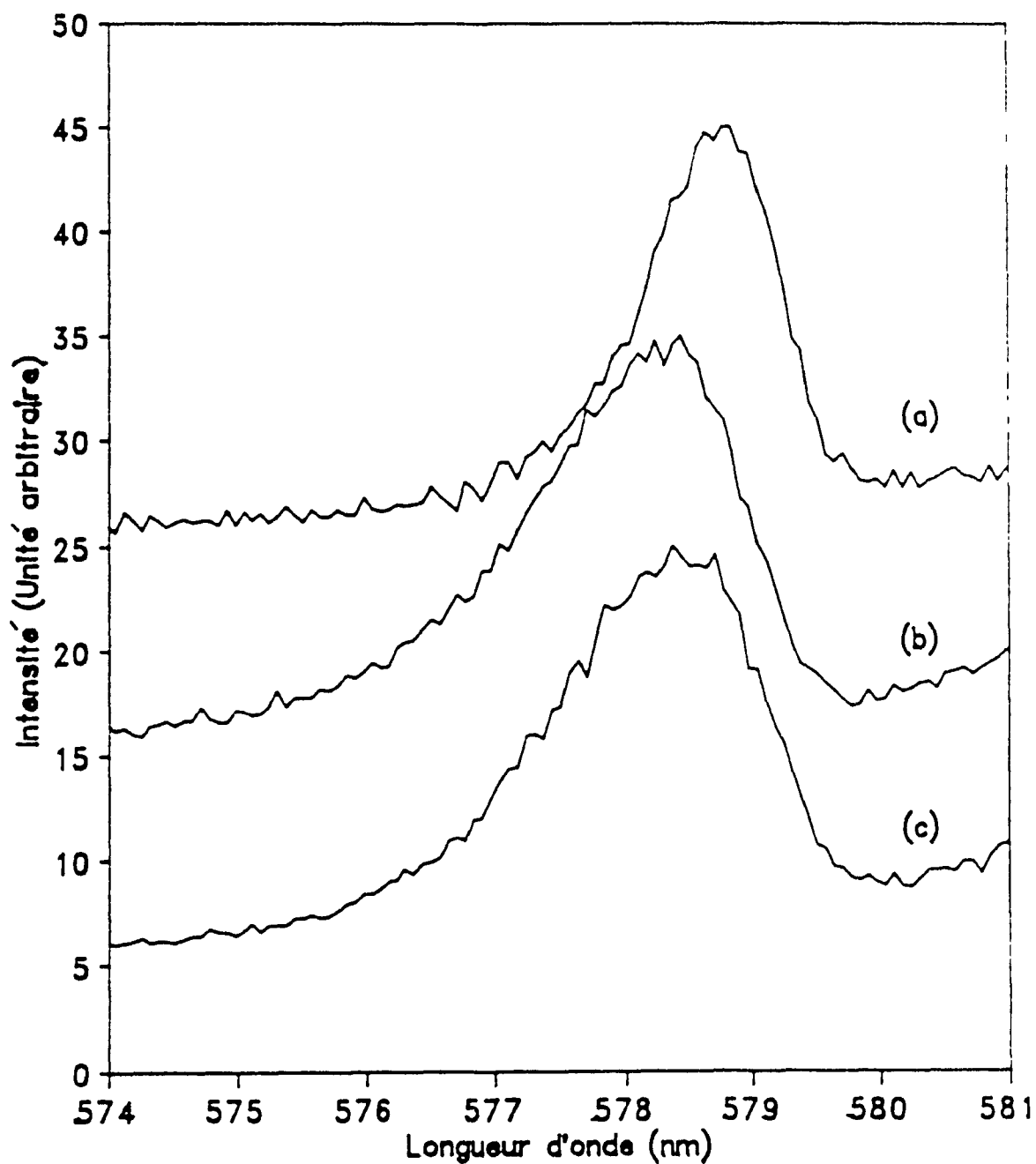


Figure 5.3.3.1 Comparaison de la bande d'émission ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ pour les trois verres de métaphosphate à 77K. (a) $Pb(PO_3)_2$, (b) $Zn(PO_3)_2$, (c) $Ba(PO_3)_2$.

énergie de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. Nous observons donc que plus l'ion est exposé à un champ cristallin fort, plus le mélange des fonctions d'onde avec la distribution Gaussienne sera grand. Ce phénomène s'observe par une asymétrie de plus en plus marquée du côté à haute énergie de la bande plus la bande est située à haute énergie. La fonction mathématique décrivant ce phénomène fut développée par Kushida et Nishimura [10,11]. Elle se définit comme suit:

$$f(v) = \exp \left[- \left(\sqrt{a(v-v_0)^2 + (v-v_0) + b} - \sqrt{b} \right)^2 / c^2 \right] \quad (5.3.3.1)$$

où v est la fréquence, v_0 est le maximum de la bande et a , b et c sont des constantes. Il faut utiliser E_0 comme étant l'énergie décroissante du 7F_0 du champ cristallin le plus probable (au maximum de la bande) avec $a = h / (2E_0 + W)$ et $b = E_0(E_0 + W) / h (2E_0 + W)$, où h est la constante de Plank. Considérant le fait que W (l'énergie au-dessus du niveau fondamental) est beaucoup plus grand que E_0 , nous pouvons négliger le terme quadratique dans la racine carrée de l'Équation 5.3.3.1. Aux Figures 5.3.3.2, 5.3.3.3 et 5.3.3.4 les spectres d'émission de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ des trois verres de métaphosphate ($Pb(PO_3)_2:Eu$, $Ba(PO_3)_2:Eu$ et $Zn(PO_3)_2:Eu$ respectivement) sont comparés avec leurs spectres théoriques respectifs calculés à partir de l'Équation 5.3.3.1. Pour le verre de $Pb(PO_3)_2:Eu$, l'ion

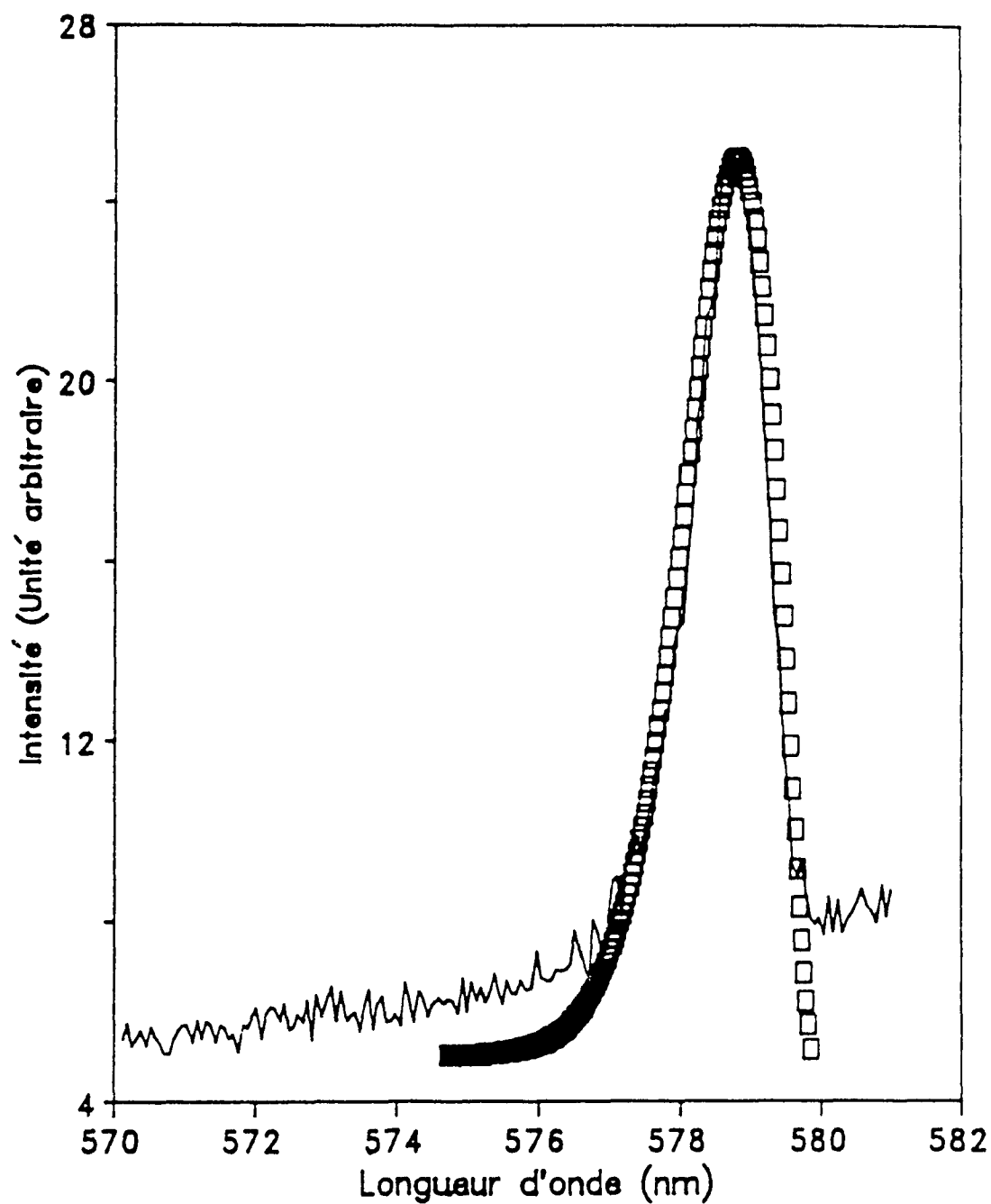


Figure 5.3.3.2 Comparaison de la bande d'émission ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ calculée (\square) et expérimental (—) pour le verre de métaphosphate de plomb.

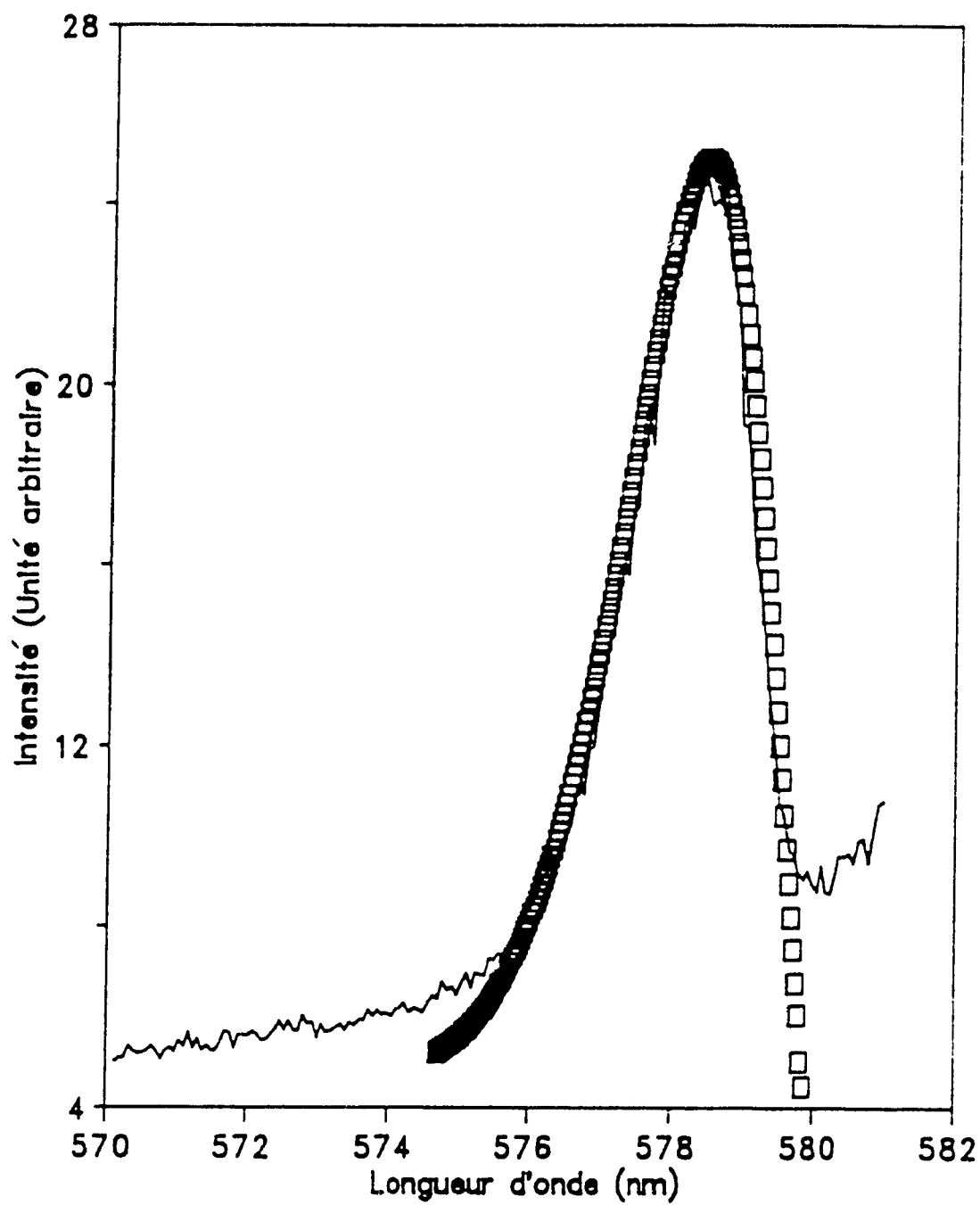


Figure 5.3.3.3 Comparaison de la bande d'émission $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ calculée (\square) et expérimental (—) pour le verre de métaphosphate de baryum.

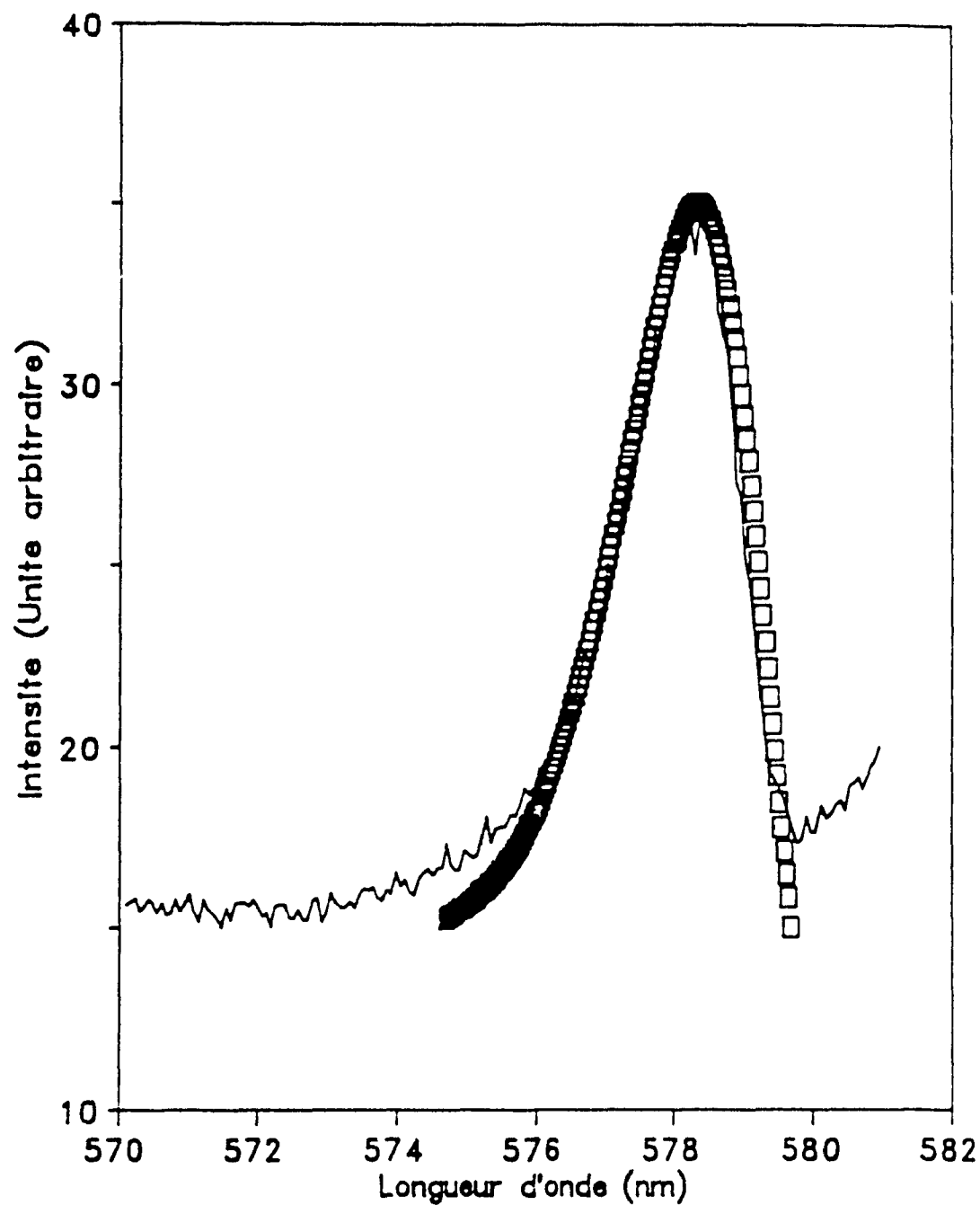


Figure 5.3.3.4 Comparaison de la bande d'émission ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ calculée (□) et expérimental (—) pour le verre de metaphosphate de zinc.

Eu^{3+} se trouve dans des sites énergétiques pour lesquels l'interaction entre l'ion Eu^{3+} et le champ cristallin est plus faible comparé aux deux autres verres. Sa bande est donc située à une énergie plus basse et on remarque que l'asymétrie de la bande est moindre lorsqu'elle est comparée aux deux autres verres. Le plomb comme ion modifiant semble avoir un effet spécial si on le compare au Ba^{2+} et au Zn^{2+} car ces deux derniers présentent une bande assez semblable et la position de leur position change très peu entre eux alors que le plomb a un déplacement nettement distinct des deux autres. Pour ce qui est des deux autres verres de métaphosphate, l'ion Eu^{3+} a une grande interaction avec le champ cristallin. En considérant la position et la largeur de la bande, le verre de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ semble présenté la plus grande interaction ion-champ cristallin. Ceci se manifeste par une position de la bande à plus haute énergie et une asymétrie plus importante causée par un mélange des fonctions d'onde avec la distribution Gaussienne de façon plus importante.

5.3.4 INTENSITÉ DE LA BANDE $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$

Malgré qu'il n'y ait pas encore un consensus sur les raisons de la présence de la bande $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ et de son intensité, il nous est quand même possible d'interpréter les résultats obtenus. Au Tableau 5.3.4.1, nous retrouvons

Tableau 5.3.4.1

Intensité relative de la bande

${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ par rapport à la

bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$.

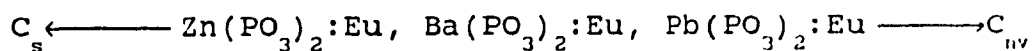
| Échantillon | $\frac{{}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0}{{}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1}$ |
|---|---|
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}^{3+}$ | 0.1563 |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}^{3+}$ | 0.2493 |
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}^{3+}$ | 0.3220 |

l'intensité relative de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ par rapport à la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$. L'emploi de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$ comme bande référence est justifié par le fait que cette transition est d'origine dipolaire magnétique donc elle n'est pas, ou très peu influencée par le champ électrique local de l'ion Eu^{3+} . L'intensité de cette bande, ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$, demeure donc inchangée pour différentes compositions de verre.

Dans le passé, il était de mise d'exclure le terme qui variait de façon linéaire avec la distance électronique dans le développement du champ cristallin, même lorsqu'il était formellement permis par la symétrie du site. Ce terme était considéré comme étant négligeable dans la situation d'équilibre. Une étude menée par Nieuwpoort et Blasse [97]

sur plusieurs composés phosphorés dopés avec l'ion Eu^{3+} a permis de constater qu'on pouvait observer la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ dans tous les composés dont l'ion Eu^{3+} occupait un site de symétrie auquel le terme linéaire de champ cristallin était permis (C_s , C_v , C_{nv}). Dans les cas où l'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ était très élevée, le terme linéaire du champ cristallin est très important [96], tel que mentionné par Yamada et al. [98]. Le terme linéaire est généralement absent de la partie statique du potentiel du champ cristallin pour les symétries élevées, mais il est présent dans la partie dynamique. Dans le cas des symétries C_s , C_n et C_{nv} , le terme linéaire est théoriquement permis dans la partie statique et dynamique du champ cristallin. Si nous voulons être plus précis dans l'évaluation de l'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$, il est nécessaire d'inclure l'effet du mélange des termes $J = 2, 4$ et 6 avec l'état $J = 0$ par l'action des termes pairs du champ cristallin [99]. Parmi les termes pairs, c'est le ${}^7\text{F}_2$ qui contribue le plus au "J-Mixing" avec l'état $J = 0$, dû à son intensité. On remarque en effet que plus la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_2$ est intense, plus l'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ est grande et ce, dû à un meilleur "J-Mix". Cependant, Malta [100] révèle quelques cas où le terme linéaire n'est pas permis mais où l'on observe une transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ relativement élevée. Il explique la présence de la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ par un champ pseudo-multipolaire via le "J-Mixing".

Dans notre cas, nous observons un éclatement maximal des niveaux Stark. Donc nous avons une basse symétrie qui permet la présence du terme linéaire du champ cristallin. On constate en se référant au Tableau 5.3.4.1 que l'intensité relative de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ dans le cas du $Pb(PO_3)_2:Eu$ est beaucoup plus faible que pour les deux autres verres. Nous pouvons émettre l'hypothèse que dans ce cas, le terme linéaire est moins important dû possiblement à un meilleur ordre à courte distance, donc à une symétrie plus élevée. Pour ce qui est du $Ba(PO_3)_2:Eu$ et du $Zn(PO_3)_2:Eu$, leur intensité relative est plus élevée donc il semble y avoir un ordre moins bon à courte distance. C'est dans le cas du $Zn(PO_3)_2:Eu$ que la contribution du terme linéaire semble la plus importante donc une tendance à une symétrie plus basse. De façon générale, nous pouvons affirmer que le verre de métaphosphate de plomb a une tendance plus marquée pour une symétrie de type C_{nv} et le métaphosphate de zinc pour une symétrie de type C_s . Le métaphosphate de baryum se situerait entre les deux.



Nous pouvons conclure à ce stade que la présence de la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ ainsi que son intensité nous donnent des indications structurales sur les trois verres étudiés. Comme nous le verrons dans une section subséquente sur l'analyse du champ cristallin, le terme B_{20} , très sensible

aux voisins immédiats, suit exactement la même tendance que l'intensité de la bande $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ et ce pour les mêmes raisons.

5.4 ÉTUDE ET ANALYSE DU CHAMP CRISTALLIN PAR SPECTROSCOPIE D'AFFINEMENT DE RAIE

La spectroscopie d'affinement de raie nous a permis de faire une étude détaillée de la variation du champ cristallin autour de l'ion Eu^{3+} dans la matrice vitreuse pour les trois verres de métaphosphate. Comme nous avons vu précédemment à la section 2.3, cette technique permet d'exciter sélectivement les ions Eu^{3+} ayant un site énergétique particulier.

Tel que mentionné à la section 4.3, en comparant les spectres d'affinement de raie de chacun des trois verres de métaphosphate, nous pouvons seulement dans le cas du métaphosphate de plomb résoudre les cinq composantes Stark du multiplet 7F_2 . Ceci nous permet de suggérer que dans le cas du métaphosphate de plomb, nous avons une distribution de sites énergétiques moins étendus que dans le cas des deux autres, donc un verre sensiblement plus ordonné localement pour le verre de métaphosphate de plomb, tout comme la largeur de la bande correspondante à la transition $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ excitée à la longueur d'onde de 514.63nm nous

l'avait indiqué (section 5.3.2). La spectroscopie Raman à basse fréquence est une méthode efficace pour évaluer l'ordre à courte distance et la distribution de sites énergétiques.

La position du pic de boson est directement reliée à la taille des unités structuraux par l'Équation 2.6.4. Comme nous avons pu le constater à la Figure 4.5.1, la position du pic de boson est la même pour les trois différents verres de métaphosphate. Ceci nous permet de suggérer que la nature de l'ion modifiant ne semble pas affecter la taille de ces unités structuraux. Les unités structuraux ont donc une taille moyenne égale dans les trois cas de 36.7Å. La vitesse du son dans le verre de métaphosphate étant inconnue, nous avons utilisé la vitesse du son dans un verre de "light borate crown". Cette valeur est une approximation raisonnable pour le calcul de la taille moyenne d'unité structurale. Par contre, la présence et la nature de l'ion modifiant affectent de façon remarquable la distribution de taille des unités structuraux. Tout comme les spectres d'émission d'affinement de raie, c'est le verre de métaphosphate de plomb qui présente la moins grande distribution d'unité structurale. Ceci suppose donc un meilleur ordre dans le cas de ce verre comparativement aux verres de métaphosphate de baryum et de zinc, qui ont sensiblement le même profil du pic de boson. Les spectres Raman à basse fréquence réduits (Figures 4.5.2, 4.5.3 et

4.5.4) nous permettent de mieux voir la distinction du verre de métaphosphate de plomb. L'élimination du facteur de bose fait en sorte que nous ne considérons que la densité Raman des états vibrationnels. En analogie avec les spectres de diffusion de neutrons, la pente de la courbe est directement reliée à la largeur de cohérence dans le réseau [74,94]. Donc plus la valeur de la pente est grande plus l'ordre est meilleur dans le verre. C'est pour le métaphosphate de plomb qu'on retrouve une valeur de pente plus grande, d'où un meilleur ordre dans ce verre. Le verre de métaphosphate de zinc ayant la pente la plus faible est donc le verre présentant le moins bon ordre. Les résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman à basse fréquence indiquent la même tendance que celle observée par spectroscopie d'affinement de raie.

La variation en énergie des composantes Stark par rapport à la longueur d'onde d'excitation (Figures 4.3.5, 4.3.6 et 4.3.7) fournit des informations très importantes sur la variation du champ cristallin autour de l'ion Eu^{3+} . Il est important de se rappeler que dans le cas d'une matrice vitreuse, comparativement à un monocristal ou une matière polycristalline (céramique), nous avons une distribution presque infinie de sites énergétiques et non pas un seul ou bien un nombre limité de sites tel qu'on le retrouve pour les céramiques. On remarque donc une variation continue et régulière de l'énergie des composantes

Stark en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas de matériaux polycristallins (ceramiques), par exemple le métaphosphate de plomb (chapitre 6) où l'on retrouve deux sites distincts, on observe une cassure abrupte correspondant au changement de sites (Figure 6.4). Cependant pour chacun des sites, il n'y a aucune variation des composantes Stark tout comme un monocristal.

Si nous nous attardons sur les composantes Stark du multiplet 7F_1 , nous pouvons remarquer que pour les trois verres de métaphosphate, il y a un éclatement du multiplet 7F_1 différent pour chacun d'entre eux. Ce qui indique l'importance qu'a la présence des différents ions modifiants sur le champ cristallin autour de l'ion Eu^{3+} . Des valeurs numériques concernant ce fait sont présentées au Tableau 5.4.1. Si nous regardons les valeurs de l'éclatement du multiplet 7F_1 pour chacun des trois verres de métaphosphate excités à la longueur d'onde d'excitation correspondant au maximum de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$, nous remarquons que cette valeur décroît du métaphosphate de zinc au métaphosphate de plomb. Ceci nous permet de suggérer que l'interaction des proches voisins avec l'ion Eu^{3+} est plus grande dans le cas du verre de métaphosphate de zinc et plus faible dans le cas du verre de métaphosphate de plomb.

Regardons maintenant la façon dont varie l'éclatement du niveau 7F_1 pour les trois verres de métaphosphate par

Tableau 5.4.1

Éclatement du multiplet 7F_1 en fonction de l'excitation dans la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$.

| Échantillon | Position au max. de la bande. * | Éclatement du multiplet 7F_1 | | | |
|--|---------------------------------|---|--|--|-----------------------------|
| | | Au max. de la bande. (cm^{-1}) * | Exc. à basse énergie. (cm^{-1}) * | Exc. à haute énergie. (cm^{-1}) * | Δ (cm^{-1}) |
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}$ | 17250 cm^{-1} | 230 | 208 | 349 | 141 |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}$ | 17283 cm^{-1} | 280 | 146 | 378 | 232 |
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 : \text{Eu}$ | 17290 cm^{-1} | 310 | 193 | 436 | 243 |

* Nous référons à l'excitation dans la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$.

$\Delta =$ (éclatement du multiplet 7F_1 lorsqu'excité à haute énergie) - (éclatement du multiplet 7F_1 lorsqu'excité à basse énergie)

rapport à la longueur d'onde d'excitation. Nous remarquons encore une fois que le verre pour qui l'éclatement du multiplet 7F_1 varie le moins est le verre de métaphosphate de plomb. En effet, en se référant au Tableau 5.4.1, nous trouvons une valeur de " Δ " pour le métaphosphate de plomb de 141cm^{-1} , comparativement à celles du métaphosphate de baryum et de zinc qui sont de 232 et 243cm^{-1} respectivement. La valeur de Δ représente la différence de l'éclatement du multiplet 7F_1 entre l'excitation à la plus haute énergie dans la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ et l'excitation à la plus basse énergie de cette même bande. Cette valeur est une bonne indication de la distribution des sites énergétiques à l'intérieur des verres tout comme la spectroscopie Raman à basse fréquence ainsi que l'analyse de la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. Ainsi plus cette distribution est élevée dans un verre, plus on devrait y retrouver une grande différence dans l'éclatement du multiplet 7F_1 lorsqu'on l'excite au travers de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$. Cette valeur de " Δ ", plus petite dans le cas du verre de métaphosphate de plomb, nous indique que la quantité de sites énergétiques différents dans ce cas est inférieure à la quantité de sites énergétiques différents dans les deux autres verres. Nous pouvons donc extrapoler en disant que dans le cas du verre de métaphosphate de plomb, il existe un ordre plus grand que pour les deux autres verres, par conséquent un champ cristallin plus homogène. En comparant les deux autres verres, nous

remarquons que les valeurs de " Δ " sont sensiblement égales, ce qui fait ressortir davantage le caractère distinct de l'ion Pb^{2+} comparé au Ba^{2+} et au Zn^{2+} . Nous pouvons remarquer la corrélation qui existe entre la diminution de cette valeur de " Δ ", la largeur à mi-hauteur de la bande ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_0$ et la largeur du pic de boson en spectroscopie Raman à basse fréquence pour les trois verres. Plus " Δ " est petit et plus cette bande et le pic de boson est mince (voir Tableau 5.4.1, Figures 5.3.3.1 et 4.5.1). Comme on peut le constater, la présence et le caractère spécifique des ions modifiants dans la matrice vitreuse jouent un rôle essentiel sur le champ cristallin qui agit sur l'ion Eu^{3+} . L'analyse du champ cristallin nous permettra donc de confirmer nos constatations et d'obtenir des valeurs quantitatives plus précises.

Les spectres d'émission obtenus des verres de métaphosphate (Figures 4.3.2, 4.3.3 et 4.3.4) sont caractéristiques à ceux obtenus pour d'autres sortes de verres. Ils peuvent donc être interprétés en utilisant la théorie du champ cristallin. L'Hamiltonien du champ cristallin (\mathcal{H}_c) est écrit de façon plus pratique en utilisant les opérateurs équivalents (voir section 2.4).

$$\mathcal{H}_c = \sum_n \sum_m \theta_j^n \left(B_{nm}^c O_{nm}^c + B_{nm}^s O_{nm}^s \right) \quad (5.4.1)$$

Les différentes valeurs du déterminant séculaire sont calculées à partir des Tableaux 3.5.1, 3.5.2 et 3.5.3.

$$\langle JM | \mathcal{H}_c | JM' \rangle = \mathcal{H}_{JM, JM'}, \quad (5.4.2)$$

Tel qu'expliqué précédemment et de façon très détaillée à la section 3.4, en utilisant le programme informatique EMSNFIT [78] (Programme d'ajustement de courbes), nous avons fait la déconvolution de tous les spectres (pour chacune des excitations sélectives) de chacun des trois verres de métaphosphate. Après déconvolution, nous obtenons les valeurs de niveau d'énergie (position des bandes) qui nous serviront de paramètres de départ afin de trouver les paramètres de champ cristallin. En guise d'exemple, les Figures 5.4.1 et 5.4.2 montrent la déconvolution des régions 7F_1 et 7F_2 , respectivement, pour le verre de métaphosphate de plomb excité à une longueur d'onde de 579.53nm à 77K.

À partir des valeurs obtenues des niveaux d'énergie pour tous les spectres d'affinement de chacun des trois verres de métaphosphate, nous avons calculé les paramètres de champ cristallin B_{nm} en utilisant le programme C2V-SINGL [78] explicité à la section 3.4. Au départ, afin de calculer les paramètres de champ cristallin, nous devons

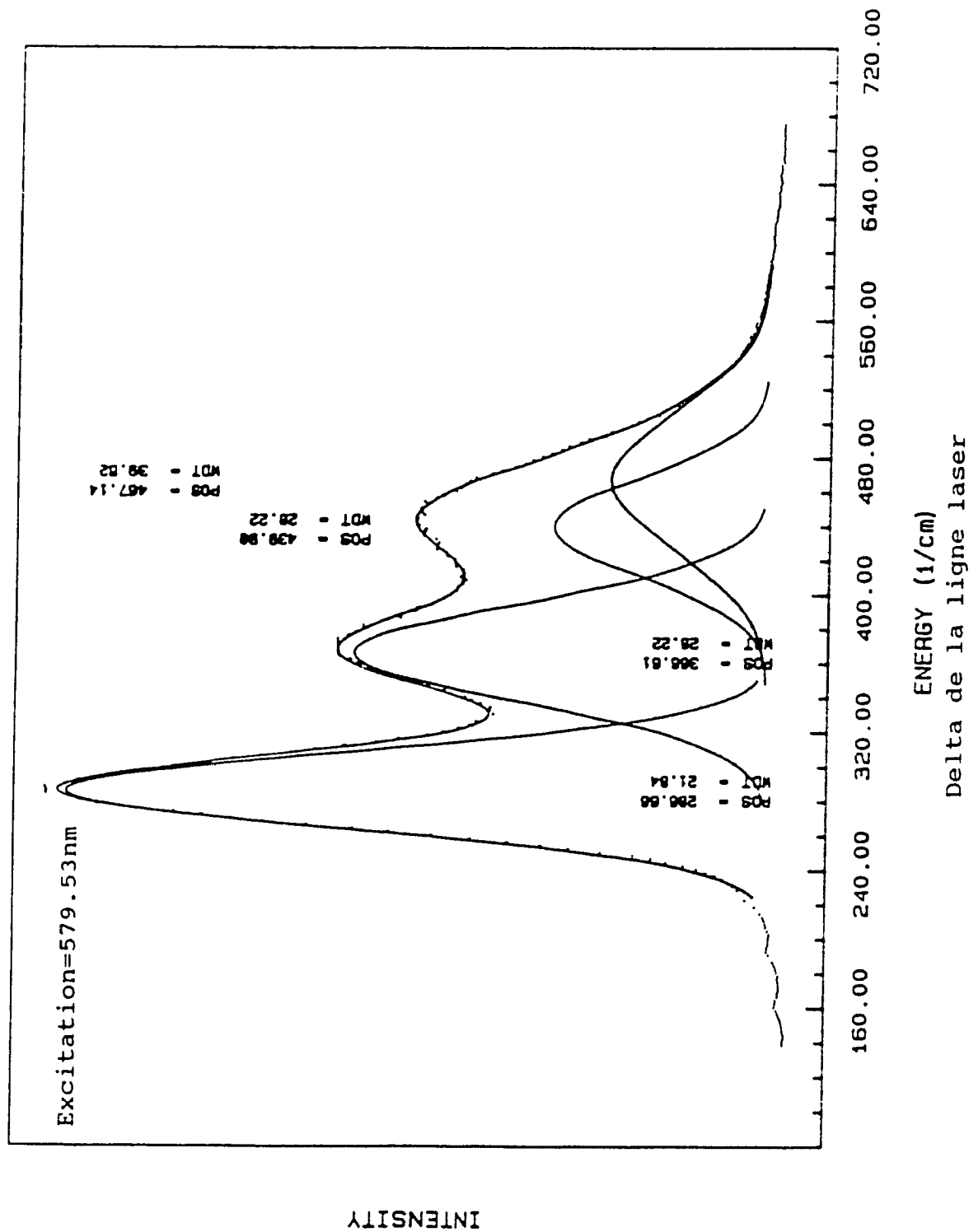
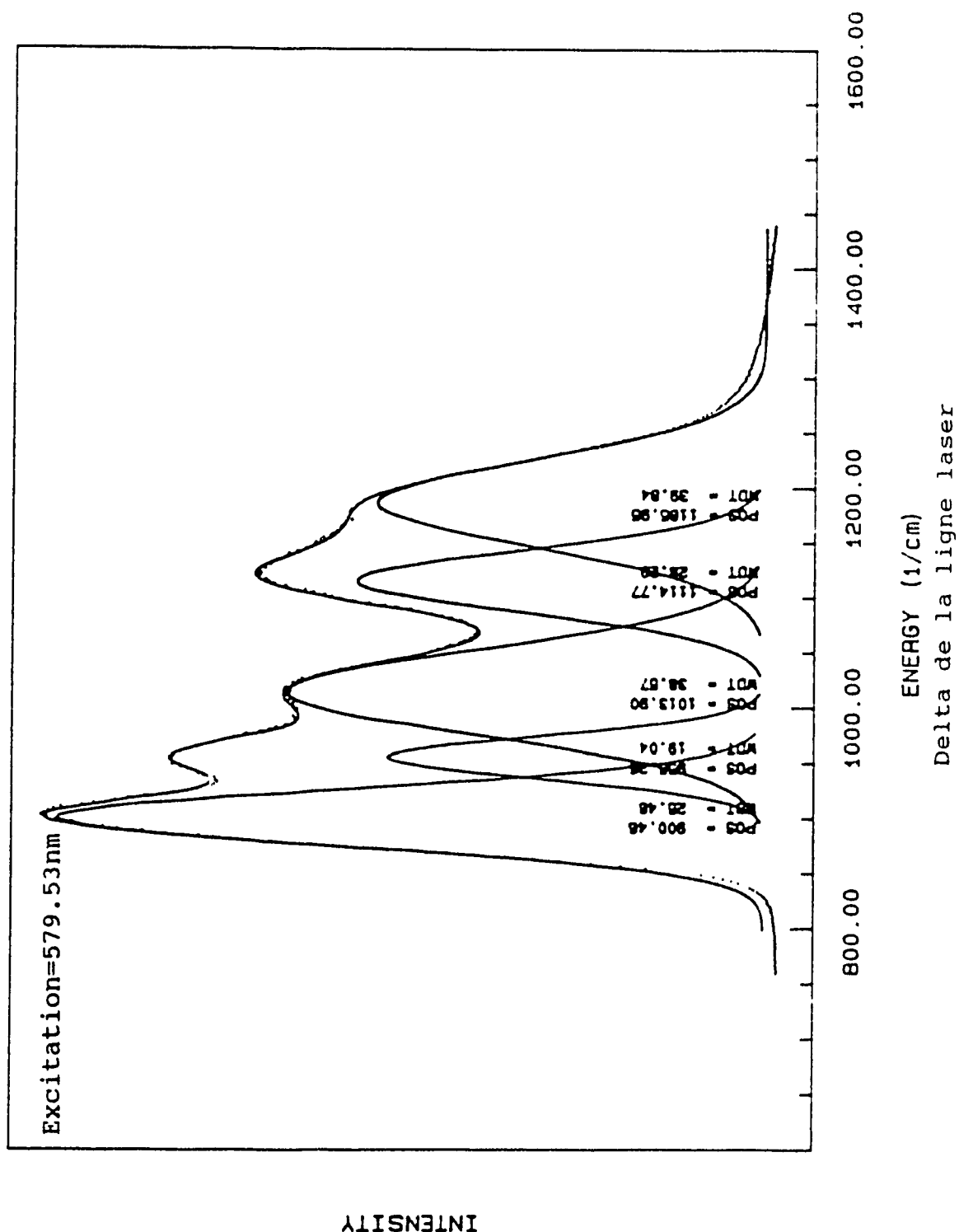


Figure 5.4.1 Exemple d'un ajustement de courbe pour le multiplet 7F_1 de l'ion Eu^{3+} dans le verre de métaphosphate de plomb.



assumer que la symétrie du site autour de l'ion Eu^{3+} est C_{2v} . C'est la plus haute symétrie pour laquelle nous observons un éclatement maximum des multiplets 7F_1 et 7F_2 pour l'ion Eu^{3+} . C'est également la plus basse symétrie pour laquelle la symétrie distincte de la plupart des composantes est conservée. Les équations développées par Lempicki et al. [80] nous ont permis de dériver une série de paramètres de champ cristallin, B_{nm} , donnant la meilleure corrélation possible pour les huit composantes Stark (trois pour le 7F_1 et cinq pour le 7F_2) et ce, pour chacun des spectres des trois verres de métaphosphate étudiés. La symétrie assignée par Brecher et Riseberg [101] prédit de façon très satisfaisante la simulation de l'arrangement des niveaux d'énergie expérimentaux comme en témoigne les valeurs faibles de l'écart type entre la position des bandes observées et des bandes calculées (ajustées) à l'aide du programme C2V-SNGL (Tableau 5.4.2, 5.4.3 et 5.4.4). Aux Tableaux 5.4.2, 5.4.3 et 5.4.4, on retrouve les niveaux d'énergie observés et calculés ainsi que leurs écarts types pour tous les spectres de verre de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc respectivement. Les paramètres de champ cristallin ainsi dérivés en fonction de la longueur d'onde d'excitation sont présentés aux Figures 5.4.3, 5.4.4 et 5.4.5. Nous remarquons que pour les trois verres de métaphosphate les tendances observées pour les niveaux d'énergie se répètent également pour les paramètres de champ cristallin B_{nm} . Pour un même verre, nous observons en effet

Tableau 5.4.2

Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} dopé dans le verre de métaphosphate plomb assumant une symétrie C_{2v} .

| Excitation (nm) | 7F_1 | | | 7F_2 | | | | | σ |
|--------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | A_2 | B_1 | B_2 | B_1 | A_1 | B_2 | A_2 | A_1 | |
| 577.03 | obs. | 186 | 454 | 546 | 964 | 1015 | 1081 | 1192 | 7.04 |
| | calc. | 191 | 456 | 540 | 965 | 1010 | 1076 | 1196 | |
| 577.51 | obs. | 201 | 441 | 531 | 950 | 997 | 1086 | 1163 | 8.26 |
| | calc. | 206 | 443 | 524 | 951 | 991 | 1080 | 1167 | |
| 578.01 | obs. | 221 | 425 | 521 | 931 | 983 | 1071 | 1141 | 7.25 |
| | calc. | 225 | 427 | 514 | 933 | 978 | 1066 | 1144 | |
| 578.51 | obs. | 241 | 405 | 505 | 917 | 973 | 1050 | 1127 | 3.58 |
| | calc. | 242 | 406 | 503 | 918 | 972 | 1049 | 1128 | |
| 578.88 | obs. | 260 | 388 | 490 | 912 | 968 | 1048 | 1122 | 9.37 |
| | calc. | 261 | 391 | 485 | 914 | 964 | 1044 | 1123 | |
| 579.53 | obs. | 586 | 366 | 452 | 904 | 954 | 1014 | 1120 | 12.92 |
| | calc. | 287 | 360 | 458 | 900 | 960 | 1019 | 1121 | |
| 580.02 | obs. | 237 | 347 | 439 | 876 | 928 | 1009 | 1117 | 6.18 |
| | calc. | 236 | 342 | 444 | 873 | 933 | 1013 | 1116 | |

σ =écart type

Tableau 5.4.3

Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} dopé dans le verre de métaphosphate de baryum assumant une symétrie C_{2v} .

| Excitation (nm) | 7F_1 | | | 7F_2 | | | | | σ |
|--------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | A_2 | B_1 | B_2 | B_1 | A_1 | B_2 | A_2 | A_1 | |
| 576.00 | obs. | 157 | 471 | 581 | 995 | 1058 | 1105 | 1200 | 51.26 |
| | calc. | 179 | 473 | 557 | 997 | 1037 | 1086 | 1218 | |
| 576.53 | obs. | 171 | 459 | 575 | 975 | 1015 | 1087 | 1195 | 13.46 |
| | calc. | 180 | 461 | 564 | 977 | 1005 | 1078 | 1202 | |
| 577.01 | obs. | 181 | 445 | 565 | 957 | 1005 | 1085 | 1165 | 1.09 |
| | calc. | 181 | 444 | 564 | 956 | 1004 | 1084 | 1165 | |
| 577.51 | obs. | 197 | 431 | 545 | 943 | 983 | 1066 | 1161 | 4.85 |
| | calc. | 200 | 432 | 541 | 944 | 979 | 1062 | 1163 | |
| 578.01 | obs. | 217 | 425 | 533 | 929 | 965 | 1073 | 1147 | 5.73 |
| | calc. | 220 | 427 | 528 | 930 | 961 | 1069 | 1149 | |
| 578.50 | obs. | 235 | 395 | 515 | 919 | 961 | 1023 | 1123 | 3.72 |
| | calc. | 234 | 393 | 518 | 918 | 964 | 1026 | 1122 | |
| 579.03 | obs. | 256 | 370 | 494 | 906 | 960 | 1023 | 1116 | 1.90 |
| | calc. | 256 | 369 | 496 | 905 | 962 | 1025 | 1116 | |
| 579.52 | obs. | 281 | 367 | 461 | 897 | 957 | 1013 | 1113 | 5.30 |
| | calc. | 281 | 363 | 465 | 893 | 960 | 1016 | 1113 | |
| 580.03 | obs. | 296 | 360 | 440 | 876 | 654 | 984 | 1124 | 7.63 |
| | calc. | 299 | 354 | 445 | 871 | 960 | 988 | 1126 | |

σ =ecart type

Tableau 5.4.4

Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} dopé dans le verre de métaphosphate de zinc assumant une symétrie C_{2v} .

| Excitation (nm) | ${}^7\text{F}_1$ | | | ${}^7\text{F}_2$ | | | | | σ |
|--------------------|------------------|--------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|
| | A_2 | B_1 | B_2 | B_1 | A_1 | B_2 | A_2 | A_1 | |
| 575.50 | obs. | 155 | 482 | 597 | 972 | 1004 | 1059 | 1223 | 3.96 |
| | calc. | 158 | 482 | 594 | 972 | 1001 | 1056 | 1225 | |
| 576.02 | obs. | 166 | 465 | 593 | 972 | 1003 | 1048 | 1212 | 3.23 |
| | calc. | 168 | 465 | 590 | 972 | 1000 | 1045 | 1214 | |
| 576.52 | obs. | 172 | 447 | 650 | 950 | 976 | 1051 | 1181 | 1.24 |
| | calc. | 172 | 447 | 602 | 949 | 977 | 1052 | 1180 | |
| 577.03 | obs. | 185 | 435 | 579 | 951 | 1001 | 1057 | 1180 | 1.18 |
| | calc. | 186 | 436 | 578 | 951 | 1000 | 1056 | 1181 | |
| 577.50 | obs. | 198 | 423 | 566 | 937 | 1003 | 1021 | 1166 | 3.65 |
| | calc. | 196 | 422 | 569 | 936 | 1006 | 1024 | 1165 | |
| 578.02 | obs. | 210 | 402 | 550 | 890 | 947 | 1005 | 1149 | 7.81 |
| | calc. | 207 | 399 | 557 | 886 | 952 | 1011 | 1146 | |
| 578.39 | obs. | 228 | 389 | 538 | 881 | 939 | 1011 | 1135 | 1.80 |
| | calc. | 227 | 388 | 540 | 880 | 940 | 1013 | 1135 | |
| 579.02 | obs. | 247 | 376 | 481 | 895 | 947 | 1027 | 1109 | 4.73 |
| | calc. | 246 | 373 | 485 | 892 | 950 | 1031 | 1108 | |
| 579.52 | obs. | 264 | 357 | 448 | 887 | 954 | 1015 | 1103 | 5.45 |
| | calc. | 264 | 353 | 453 | 883 | 957 | 1018 | 1103 | |
| 580.03 | obs. | 285 | 344 | 476 | 880 | 940 | 986 | 1088 | 2.39 |
| | calc. | 285 | 342 | 478 | 879 | 942 | 988 | 1088 | |

σ =écart type

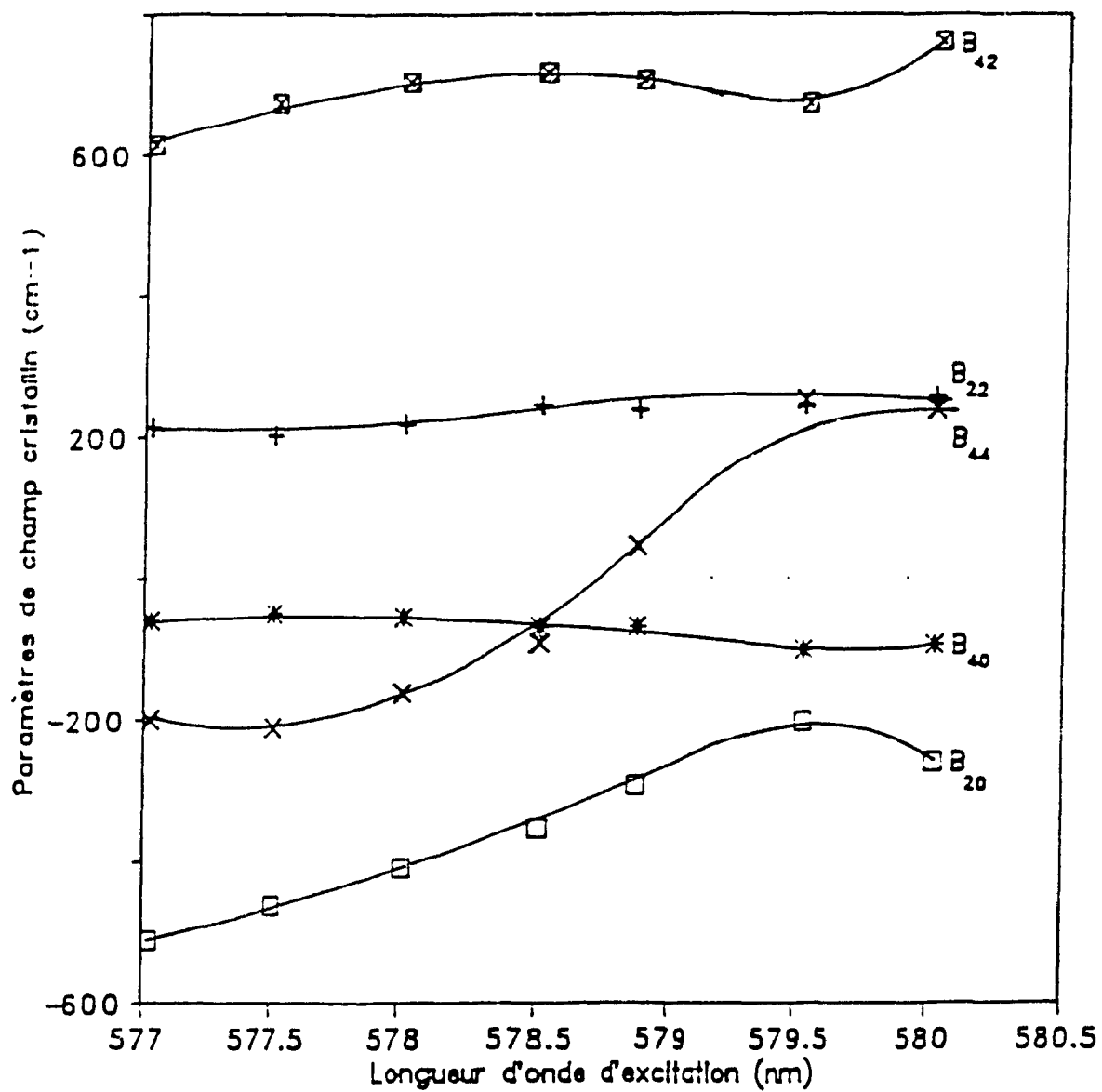


Figure 5.4.3 Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans le verre dopé de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

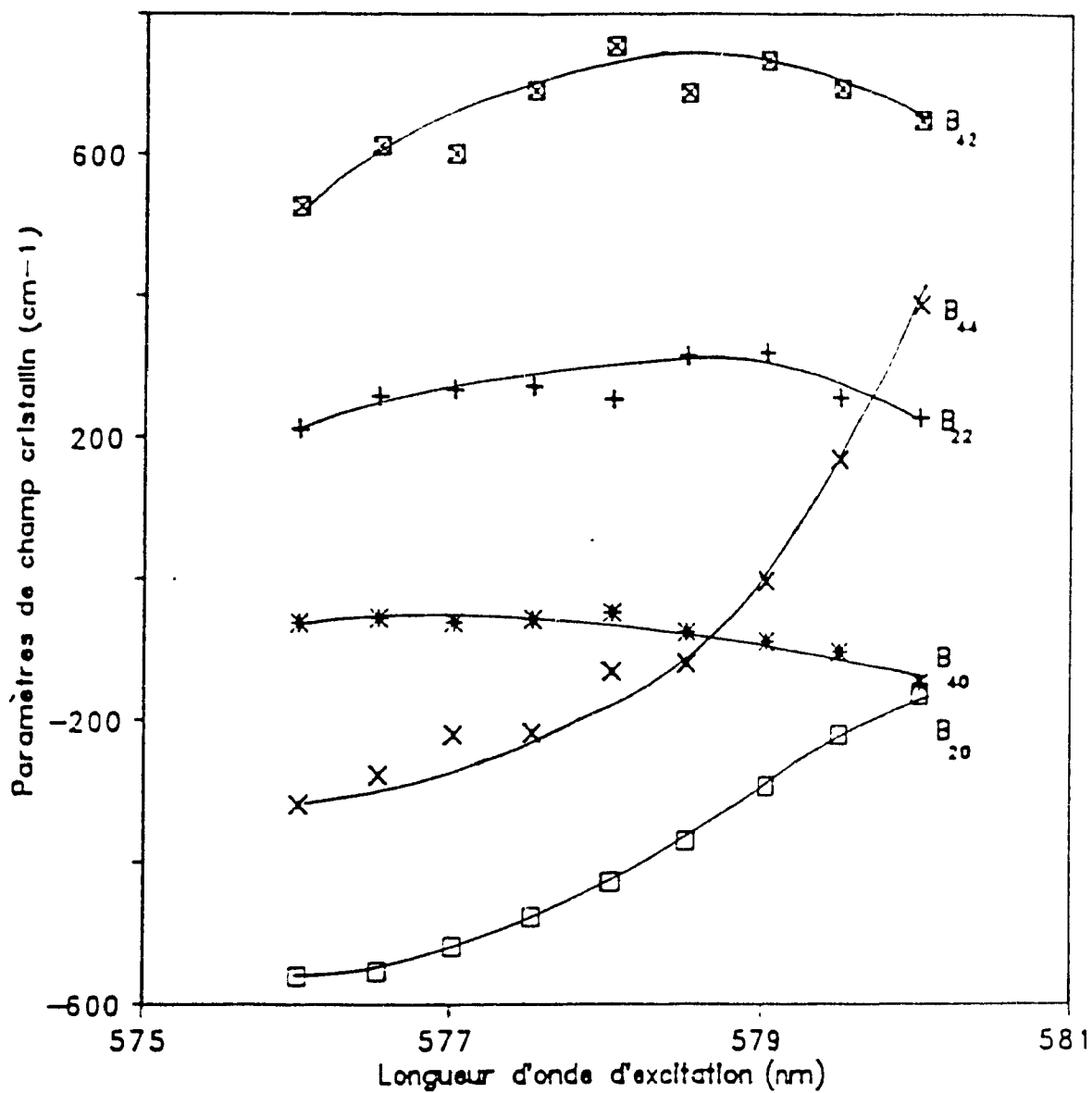


Figure 5.4.4 Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans le verre dope de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$.

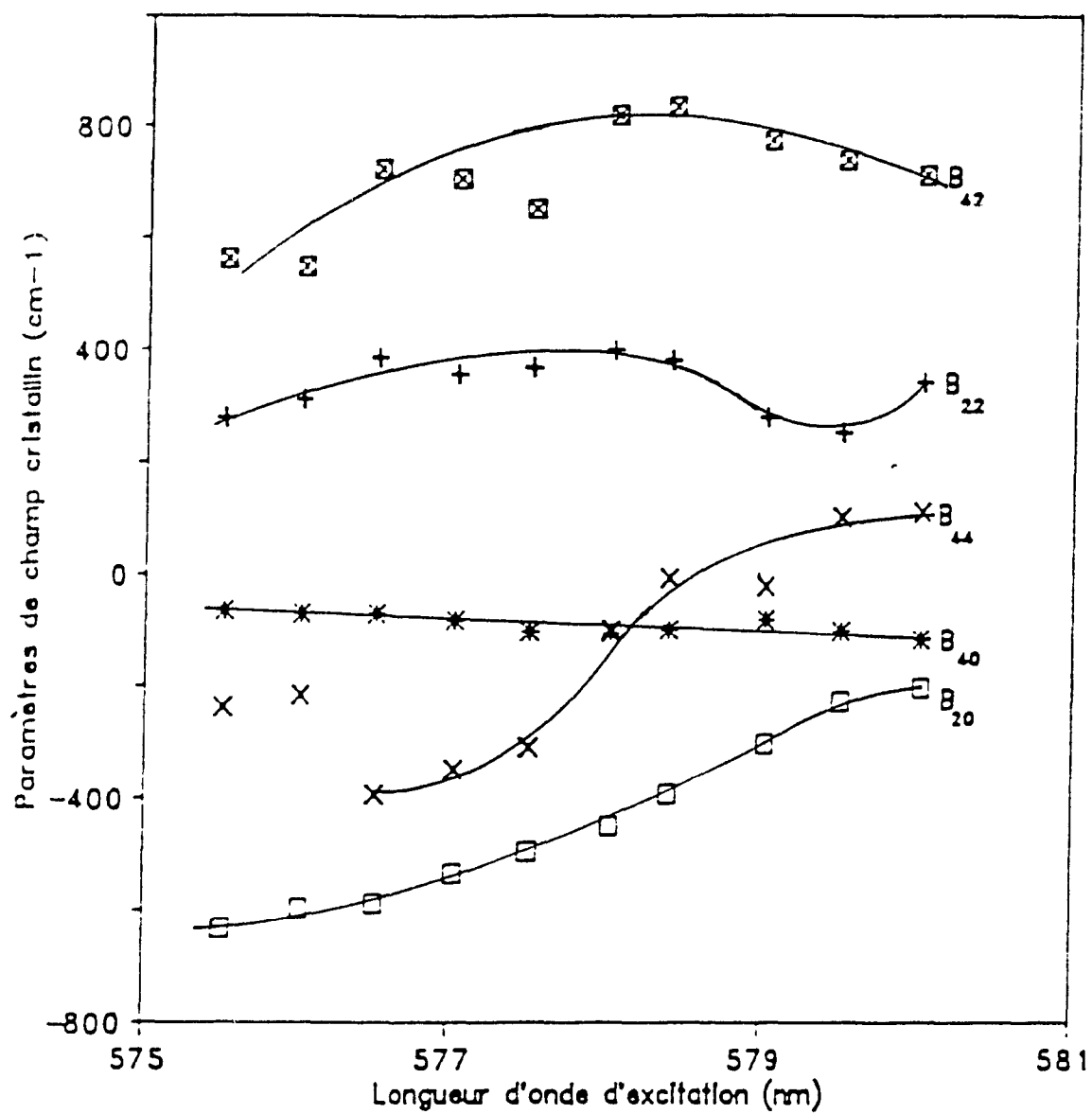
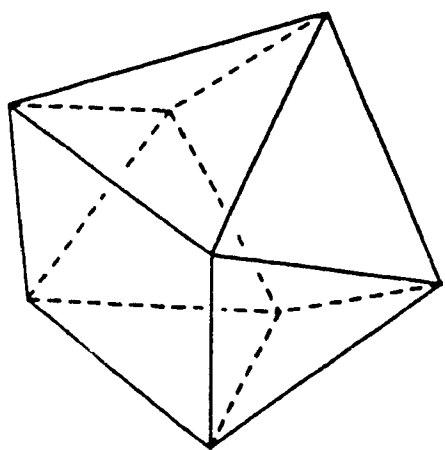


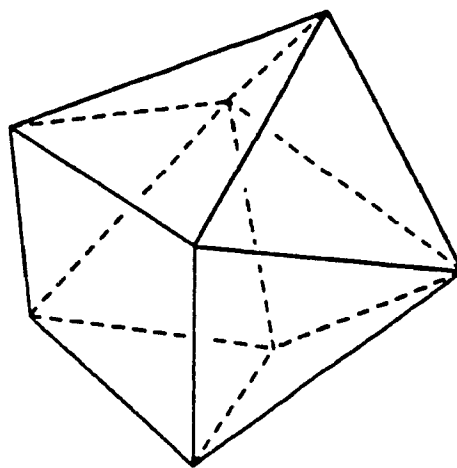
Figure 5.4.5 Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans le verre dope de $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$.

un profil de continuité pour n'importe quel des paramètres de champ cristallin en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cette continuité est caractéristique d'un verre et démontre bien que nous avons une distribution de sites énergétiques, propre au verre, et non pas la présence de quelques sites énergétiques spécifiques tels que trouvés pour les matériaux monocristallins ou polycristallins [83,84]. Tel que mentionné pour les niveaux d'énergie, un matériel monocristallin ou polycristallin montre un changement brusque des paramètres B_{nm} , dû à la présence de sites spécifiques, entre les différents sites énergétiques Figure 6.4, et non pas une continuité telle qu'observée dans le présent cas.

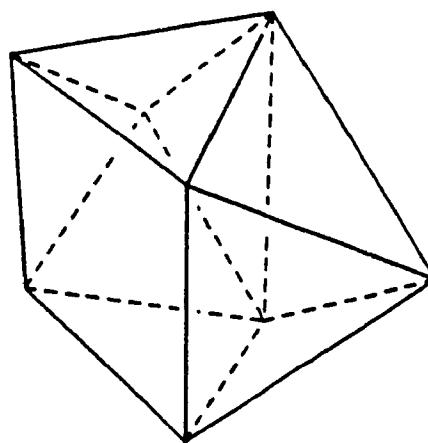
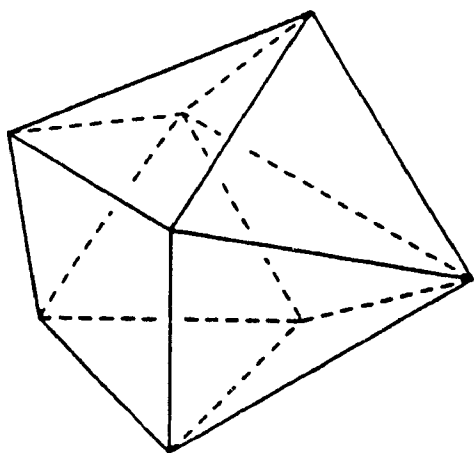
Pour comprendre l'implication structurale de ces résultats, il est nécessaire d'avoir un modèle représentant des ligands autour de l'ion luminescent. Un tel modèle structural pour la coordination dans les verres d'oxyde a été développé par Brecher et Riseberg [25]. Nous devons donc examiner la possibilité d'appliquer ce modèle pour les verres de métaphosphate. Ce modèle est limité du fait qu'il ne considère que l'environnement immédiat de l'ion Eu^{3+} . Il implique l'arrangement de huit oxygènes équidistants coordonnés dans un anti-prisme déformé avec une symétrie C_{2v} , auquel un neuvième coordinaut (oxygène) s'introduit le long de l'axe C_2 (Figure 5.4.6). Une coordination en oxygène de huit ou de neuf pour l'ion Eu^{3+} , n'est pas déraisonnable



"square Archimedean antiprism"



structure "pure" à huit ligands



Structures déformées résultant de l'approche d'un neuvième ligand

Figure 5.4.6 Modèle géométrique proposé par Brecher et Riseberg [25] de l'environnement de l'ion Eu^{3+} dans un verre de silicate modifié.

étant donné que ce genre de coordination existe dans des composés cristallins de terre rare. Nous devons, par ailleurs, supposer l'absence de contraintes chimiques ou structurales pouvant empêcher l'ion terre rare d'en arriver à ce maximum de coordination.

Nous constatons que le modèle de Brecher et Riseberg explique raisonnablement bien les changements d'intensité et de signe observés pour les trois verres de métaphosphate étudiés. Le paramètre B_{20} augmente par un facteur de 2, 3.1 et 3.4 pour les verres de métaphosphate de plomb, de zinc et de baryum respectivement. Le paramètre B_{40} change relativement très peu et le paramètre B_{44} montre une augmentation rapide accompagnée d'un changement de signe. En ce qui concerne les signes de B_{20} , B_{40} et B_{44} , ils sont déterminés par l'assignement spectral [25]. Pour ce qui est de B_{22} et de B_{42} , leur signe est essentiellement arbitraire.

Des informations purement orientationnelles sur la coordination peuvent être trouvées en considérant les rapports de champ cristallin $-B_{22}/B_{20}$ et B_{44}/B_{40} . Les rapports théoriques trouvés par Brecher et Riseberg [25] et ceux trouvés pour les trois verres de métaphosphate étudiés sont tracés à la Figure 5.4.7. Les points déterminés pour les trois verres étudiés suivent assez bien les points théoriques (forme de la courbe) indiquant la présence de sites de coordination entre huit et neuf. Cependant, nous

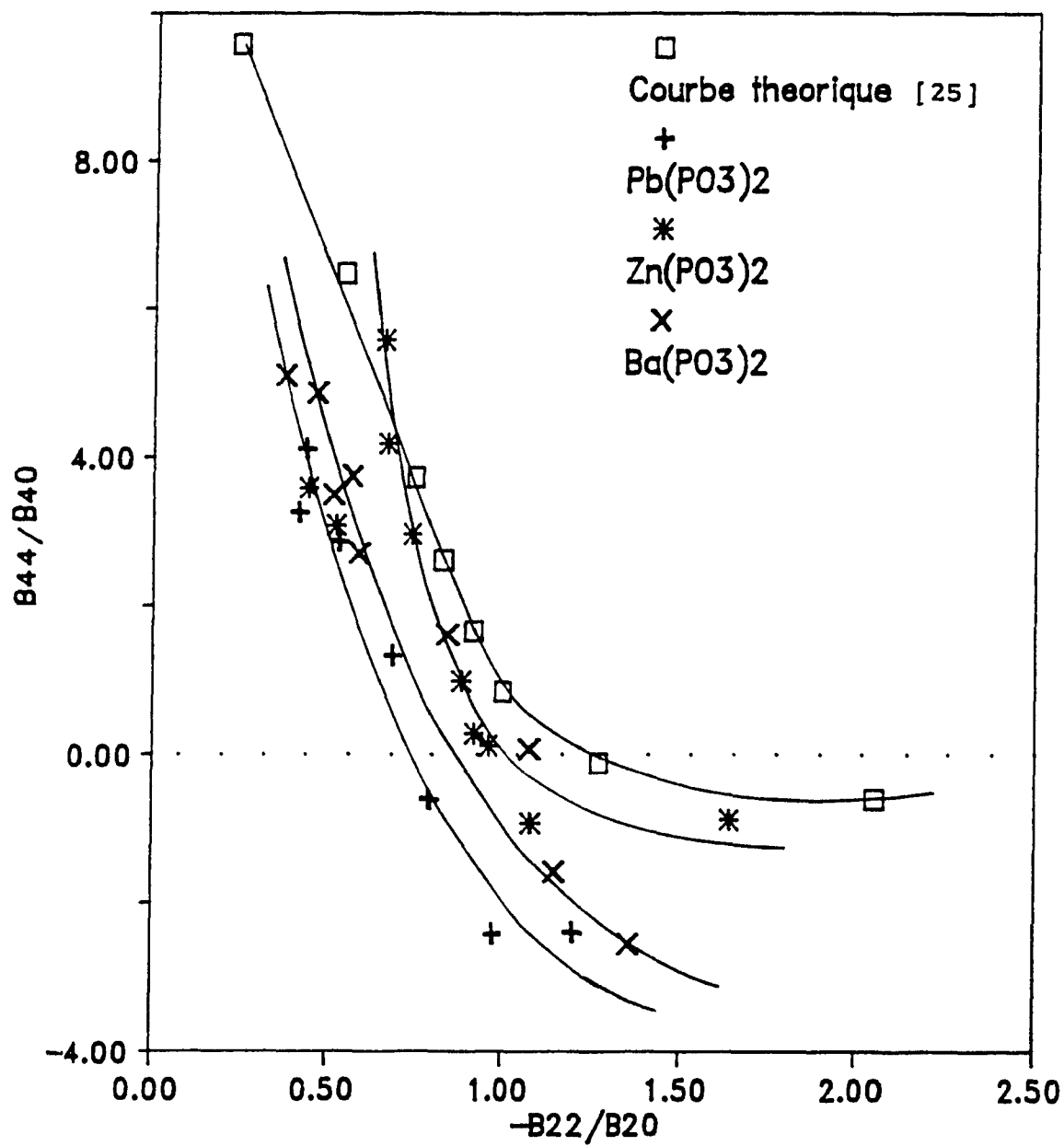


Figure 5.4.7 Comportement du rapport des paramètres de champ cristallin $-B_{22}/B_{20}$ et B_{44}/B_{40} .

remarquons que les points expérimentaux ne sont pas exactement sur la courbe prédit par le modèle. Ils présentent deux anomalies:

- 1- Ils ne couvrent pas complètement la plage de coordination entre huit et neuf.
- 2- Les courbes pour chaque verre sont déplacées vers le bas comparativement au modèle.

Si nous considérons le premier point, il semble que le rapport $-B_{22}/B_{20}$ soit étroitement lié à la distribution de sites énergétiques. Le modèle avancé par Brecher et Riseberg [25] pour les verres d'oxyde couvre un domaine de coordination qui varie de huit jusqu'à neuf. En se référant à la Figure 5.4.7, une coordination de huit correspond à l'extrême gauche du graphique et une coordination de neuf correspond à l'extrême droite du graphique. Pour les verres de métaphosphate étudiés, la plage de coordination est beaucoup moins étendue que pour les verres d'oxyde étudiés par Brecher et Riseberg [25]. Ceci corrobore exactement avec la distribution de sites énergétiques. Comme nous l'avons constaté précédemment, la distribution de sites énergétiques est beaucoup moins grande dans le cas des verres de métaphosphate que pour les autres verres d'oxyde. La largeur de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ n'est qu'une des preuves déjà mentionnées. Nous pouvons même comparer les trois verres de métaphosphate entre eux. Au Tableau 5.4.5,

Tableau 5.4.5

Valeurs du rapport $-B_{22}/B_{20}$ pour les trois verres de métaphosphate et les valeurs théoriques de Brecher et Riseberg [25].

| Echantillon | Rapport des paramètres de champ cristallin $-B_{22}/B_{20}$ | | |
|-----------------|--|-------------|------------|
| | Valeur max. | Valeur min. | Différence |
| $Pb(PO_3)_2:Eu$ | 1.2020 | 0.4141 | 0.7879 |
| $Ba(PO_3)_2:Eu$ | 1.3593 | 0.3743 | 0.9850 |
| $Zn(PO_3)_2:Eu$ | 1.6425 | 0.4408 | 1.2017 |
| B.R Th. * | 2.0500 | 0.2300 | 1.8200 |

* Valeurs théoriques calculées par Brecher et Riseberg [25].

on retrouve la valeur (cm^{-1}) de l'étalement de cette plage qui représente l'étalement de la coordination entre huit et neuf. Pour ce qui est de la valeur de la distribution de sites énergétiques, on observe en effet le même ordre habituel pour les trois verres de métaphosphate. La distribution de sites énergétiques augmente de la façon suivante: métaphosphate de plomb < métaphosphate de baryum < métaphosphate de zinc. Nous pouvons donc considérer que la différence entre les valeurs maximales du rapport $-B_{20}/B_{20}$ et sa valeur minimale donne une très bonne indication de la distribution de sites énergétiques.

Si nous regardons maintenant la deuxième anomalie, nous devons considérer le rapport B_{44}/B_{40} . Nous pouvons considérer pour le modèle de Brecher et Riseberg [25], en se référant à la Figure 5.4.7 que plus le rapport B_{44}/B_{40} est grand, plus l'interaction électrostatique est grande, résultant en un champ cristallin plus fort autour de l'ion Eu^{3+} . Nous pouvons assumer cela car la plus grande valeur de B_{44}/B_{40} correspond à une coordination de huit et la plus petite valeur de B_{44}/B_{40} correspond à une coordination de neuf. Si nous appliquons ces résultats aux trois verres de métaphosphate, nous devons considérer l'effet des ions modifiants Pb^{2+} , Ba^{2+} et Zn^{2+} sur la structure même de la matrice de verre de métaphosphate. Comme nous l'avons expliqué auparavant, c'est dans le verre de métaphosphate de plomb que l'ion Eu^{3+} subira le moins la force du champ

cristallin et c'est dans le métaphosphate de zinc où l'ion Eu^{3+} sera le plus grandement affecté par le champ cristallin. C'est exactement ce que la Figure 5.4.7 nous illustre puisque c'est la courbe du métaphosphate de plomb qui est la plus déplacée vers le bas, alors que pour le verre de métaphosphate de zinc, sa courbe est la moins déplacée vers le bas.

L'explication la plus plausible pour interpréter le fait que les courbes expérimentales soient déplacées vers le bas comparativement à la courbe théorique est de considérer une modification structurale possible avec un changement d'ion modifiant affectant également le champ local au site de l'ion Eu^{3+} . Dans les verres de métaphosphate tous les tétraèdres phosphore — oxygène sont liés avec deux autres tétraèdres et chaque tétraèdre possède un oxygène lié avec un ion métallique. Cette structure amène à l'existence de longues chaînes parallèles de tétraèdres. Par ailleurs, l'introduction d'un ion Eu^{3+} provoque des liens interchaînes dans la structure phosphate [63]. Si nous considérons que les ions modifiants (Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) peuvent être incorporés entre les longues chaînes de phosphate dans le voisinage de l'ion Eu^{3+} , alors la symétrie et/ou la covalence du verre dans l'environ du Eu^{3+} devraient être différentes pour différents ions modifiants. La différence des spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} en fonction de la composition du verre peut être bien décrite par les rapports

d'intensités suivants:

$$I\left({}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2\right) \bigg/ I\left({}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1\right) \quad (5.4.3)$$

et

$$I\left({}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4\right) \bigg/ I\left({}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1\right) \quad (5.4.4)$$

ces rapports d'intensité sont reliés aux paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 et Ω_4 . Tel que nous l'avons vu précédemment à la section 5.2, le paramètre Ω_2 est relié à la covalence et/ou à un changement structural dans le voisinage de l'ion Eu^{3+} (effet à courte distance) et Ω_4 est relié à l'effet à longue distance. Il est clair maintenant qu'en spectroscopie optique de l'ion Eu^{3+} , l'une des bandes d'émission très importante est celle correspondant à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$. Cette transition est qualifiée d'hypersensible car elle est très affectée par tout changement dans l'environnement immédiat de l'ion Eu^{3+} . Jorgensen et Judd [29] ont trouvé que la source de cette sensibilité était liée à l'inhomogénéité diélectrique autour de l'ion Eu^{3+} . En effet, ils ont prouvé qu'une variation de l'intensité du vecteur électrique \vec{E} affectait beaucoup l'intensité de la bande hypersensible. C'est le dipôle induit dans le milieu par la radiation électromagnétique qui contribue de façon majoritaire au vecteur \vec{E} [29]. Cette

hypersensibilité liée à l'inhomogénéité diélectrique est le reflet d'une distribution inégale du dipôle induit électroniquement dans le milieu entourant l'ion Eu^{3+} .

Cette transition est donc très à propos dans notre étude. En changeant l'ion modifiant dans la matrice de verre de métaphosphate, ceci devrait entraîner une modification dans l'environnement immédiat de l'ion Eu^{3+} . S'il y a une modification, cela devrait se traduire par un changement d'intensité de la bande correspondant à la transition hypersensible ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_2$. Il existe une relation très importante entre l'intensité de la bande et le caractère covalent de la liaison $\text{Eu} - \text{O}$. Plus la probabilité de transition de cette dernière est élevée, plus cela correspond à une augmentation de la covalence, c'est-à-dire à une décroissance de l'électronégativité du verre, principalement déterminé par la présence d'ions modifiants. En partant de la probabilité de transition, on peut calculer le rendement photonique (rapport de branchement). Des études faites par Oomen et al. [19] ont permis d'observer deux caractéristiques importantes:

- 1- La contribution de la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_1$ au spectre total de l'émission est approximativement constante pour différentes compositions de verres.
- 2- La contribution de la transition ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_6$ peut être négligée.

À l'aide de ces observations, on peut donc étudier l'influence de la variation dans le verre autour de l'ion Eu^{3+} en calculant le rapport de branchement c'est-à-dire le rapport $I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1)$. On divise toujours par $I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1)$ pour compenser la différence entre les efficacités quantiques et les indices de réfraction.

Nous observons pour les trois verres de métaphosphate dopés avec l'ion Eu^{3+} (Figure 4.3.1) que le rapport $I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1)$ (Tableau 4.3.2) pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc est de 3.16 et 3.88 respectivement. La présence de l'ion modifiant le plus gros (Ba^{2+} , rayon ionique de 1.56Å) a pour conséquence d'augmenter la distance entre les chaînes de phosphate, augmentant ainsi la longueur moyenne du lien $\text{Eu} - \text{O}$, produisant par le fait même un champ plus faible autour de l'ion Eu^{3+} . Ceci se manifeste par une décroissance du rapport $I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1)$.

Dans le cas du verre de métaphosphate de plomb, la petite valeur du rapport $I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1)$ ne peut être traitée en terme de rayons ioniques ($\text{Ba}^{2+}=1.56\text{Å}$, $\text{Pb}^{2+}=1.43\text{Å}$) car comme nous pouvons le constater le rayon ionique de l'ion Pb^{2+} est beaucoup plus petit. Il faut donc tenir compte du caractère électronégatif de l'ion Pb^{2+} . En effet, l'ion Pb^{2+} est très fortement lié à ses

oxygènes avoisinants ce qui a pour effet d'augmenter la distance entre l'ion Eu^{3+} et les oxygènes environnants. Cette augmentation entraîne une réduction du caractère covalent du lien $\text{Eu} - \text{O}$ [20].

Ces affirmations sont appuyées par les résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman que nous avons effectuée sur les trois verres. L'étude des spectres Raman donne l'information sur la covalence du lien $\text{Eu} - \text{O}$ pour les trois différents verres. Avec les spectres Raman on démontre l'influence des ions modifiants sur la matrice de base puisqu'elle nous renseigne sur les états vibrationnels de celle-ci. La grosseur ionique ainsi que le caractère électro-négatif perturbent de façon suffisante la matrice de base pour observer un changement dans les spectres Raman. La bande Raman donnant le plus d'information sur le caractère covalent du lien $\text{Eu} - \text{O}$ est la bande correspondant à la vibration symétrique $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ située entre 1153 et 1200cm^{-1} . Nous savons que les ions modifiants s'intercalent entre les chaînes de phosphate et ceci modifie l'angle ϕ du $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ (Figure 4.4.2). Plus l'ion est gros, plus l'angle ϕ augmente car le lien métal-oxygène est plus covalent. Par conséquent, la fréquence du $\text{O} - \text{P} - \text{O}$ augmente. Dans notre cas, nous regardons la variation de la covalence du lien $\text{Eu} - \text{O}$. Plus le lien ion modifiant ($\text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$)-oxygène est covalent, moins le lien $\text{Eu} - \text{O}$ le sera. C'est exactement ce que l'on retrouve dans notre

cas. L'ion Pb^{2+} avec son caractère électronégatif attire très fortement les oxygènes avoisinants réduisant de beaucoup le caractère covalent du lien $\text{Eu}-\text{O}$. C'est effectivement pour le verre de métaphosphate de plomb qu'on retrouve la bande $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ à la plus basse fréquence. Pour les verres de métaphosphate de baryum et de zinc, c'est la grosseur ionique qui explique le déplacement de la bande $\text{O}-\text{P}-\text{O}$. Le Zn^{2+} étant le plus petit des deux, il aura alors un lien moins covalent avec les oxygènes que le Ba^{2+} . Par conséquent, dans le $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ le lien $\text{Eu}-\text{O}$ sera plus covalent, résultant donc à une bande $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ à plus haute fréquence. Le déplacement de cette bande vers les hautes fréquences correspond donc à l'augmentation de la covalence $\text{Eu}-\text{O}$ dans les différents verres. L'intensité de cette même bande par rapport à la bande $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ($\approx 700\text{cm}^{-1}$) nous révèle le caractère du lien $\text{P}-\text{O}$ non ponté (Figure 5.3.2.2). Plus le lien $\text{Eu}-\text{O}$ est covalent plus le lien $\text{P}-\text{O}$ non ponté est ionique et plus l'intensité diminue. C'est exactement ce que l'on observe. L'intensité de la bande varie de la façon suivante: $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+} < \text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+} < \text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ et la covalence du lien $\text{Eu}-\text{O}$ varie de façon inverse. Les deux types de spectroscopie (optique et Raman), convergent donc vers les mêmes conclusions. Ceci correspond exactement avec les informations recueillies auparavant par la bande hypersensible ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_2$ ou par le paramètre de Judd-Ofelt Ω_2 qui est sensible au caractère covalent du lien $\text{Eu}-\text{O}$.

On peut donc considérer que l'effet du champ cristallin sur l'ion Eu^{3+} augmente de la façon suivante: $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+} < \text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+} < \text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$.

Une autre façon de confirmer notre interprétation est de considérer le paramètre de la force du champ cristallin pour les trois verres de métaphosphate étudiés. Le paramètre de la force du champ cristallin (S) a été calculé en utilisant l'Équation [57]:

$$S = \left[-\frac{1}{3} \sum_k \frac{1}{2k+1} \left(B_{k0}^2 + 2 \sum_{m>0} (RB_{km}^2 + IB_{km}^2) \right) \right]^{1/2} \quad (5.4.5)$$

Les valeurs résultantes (moyennes) sont données au Tableau 5.4.6. Le paramètre de la force du champ cristallin décroît dans l'ordre $S_{\text{Pb}} < S_{\text{Ba}} < S_{\text{Zn}}$ appuyant davantage le rôle joué par l'ion modifiant sur le champ local autour de l'ion Eu^{3+} .

Le paramètre de champ cristallin B_{20} est particulièrement sensible à la force de l'interaction électrostatique. La portion du paramètre B_{20} dépendant du réseau (en coordonnées cartésiennes) est donnée par:

$$B_{20} \propto \frac{(3Z^2 - r^2)}{r^3} \quad (5.4.6)$$

Tableau 5.4.6

Comparaison du paramètre de champ cristallin B_{20} , de la force du champ cristallin moyen (S) et de l'éclatement du multiplet 7F_1 entre les trois verres dopés de métaphosphate étudiés.

| Échantillon | B_{20} (cm^{-1}) | S (cm^{-1}) | Éclatement du 7F_1 (cm^{-1}) |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|
| $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ | -590 | 351 | 230 |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ | -742 | 356 | 280 |
| $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$ | -790 | 389 | 310 |

De façon générale, on constate que plus grande est la valeur de B_{20} , plus les ligands coordonnés sont près de l'ion Eu^{3+} . Pour le verre de métaphosphate de plomb, la valeur de B_{20} est en effet plus petite que celle trouvée pour le métaphosphate de baryum et de zinc (Tableau 5.4.6). Ceci est donc consistant avec l'interprétation que nous avons présentée auparavant.

L'influence des ions modifiants sur les rapports des paramètres de champ cristallin tracés à la Figure 5.4.7 peut maintenant être considéré. La différence observée (déplacement vers le bas) peut être attribuée

- (i) à la différence de rayon ionique de Ba^{2+} et de Zn^{2+} .
- (ii) à la force du lien $\text{Pb}—\text{O}$.

Ces deux facteurs influencent le lien $\text{Eu}—\text{O}$. Donc le degré de déplacement des rapports considérés ci-haut peut aussi être relié au champ cristallin effectif sur l'ion Eu^{3+} . Dans le cas du Ba^{2+} et du Zn^{2+} , l'ion Eu^{3+} dans le verre de métaphosphate de baryum ressent une interaction plus faible dû à ce que les chaînes de phosphate sont plus éloignées les unes des autres. Par conséquent, le lien $\text{Eu}—\text{O}$ est plus grand. Ces deux facteurs jouent aussi un rôle primordial dans le rétrécissement de la plage de coordination. La réduction de la distribution de sites énergétiques est reliée à un certain ordre dans le verre. Il nous apparaît maintenant assez évident que le caractère covalent du Pb^{2+} amène un certain ordre dans le verre. Il agit comme s'il limitait le nombre d'endroits différents où les oxygènes pourraient se situer. Par le fait même, on note la réduction du nombre de sites énergétiques différents pour l'ion Eu^{3+} . Pour ce qui est du Ba^{2+} et du Zn^{2+} , c'est la différence de leurs rayons ioniques qui aura un effet semblable à l'ion modifiant Pb^{2+} . Ceci nous permet alors d'affirmer que le modèle proposé pour les verres d'oxyde est chimiquement consistant et appuie de façon raisonnable les paramètres dérivés par la spectroscopie.

CHAPITRE 6

6.0 LA CÉRAMIQUE DE MÉTAPHOSPHATE DE PLOMB: ANALYSE ET DISCUSSION

L'étude par diffraction de rayons-X de l'échantillon dévitrifié de métaphosphate de plomb révèle la présence d'une seule phase cristalline (Figure 4.7.1), soit le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

L'investigation cristallographique fait par Jost [102] a démontré que le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ était du groupe spatial P_2/c . Dans le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, l'ion plomb peut occuper deux sites de coordinations différentes soit un site de coordination de sept et un autre de huit avec les oxygènes de l'anion $(\text{PO}_3)_2^{2-}$. La maille primaire est monoclinique avec des dimensions de $a=7.29\text{\AA}$, $b=7.95\text{\AA}$, $c=17.28\text{\AA}$ et $\beta=90.5^\circ$, $Z=4$. Les deux sites occupés par l'ion plomb sont de symétrie S_6 . Les Figures 6.1 et 6.2, on montre les schémas de ces deux différents sites dessinés à partir des données cristallographiques de Jost [102].

Les mesures spectroscopiques nous indiquent que les sites occupés par l'ion Eu^{3+} sont de plus basse symétrie que S_6 . Cette interprétation est appuyée par le fait que:

- (i) l'on observe un éclatement Stark complet de tous les multiplets J,

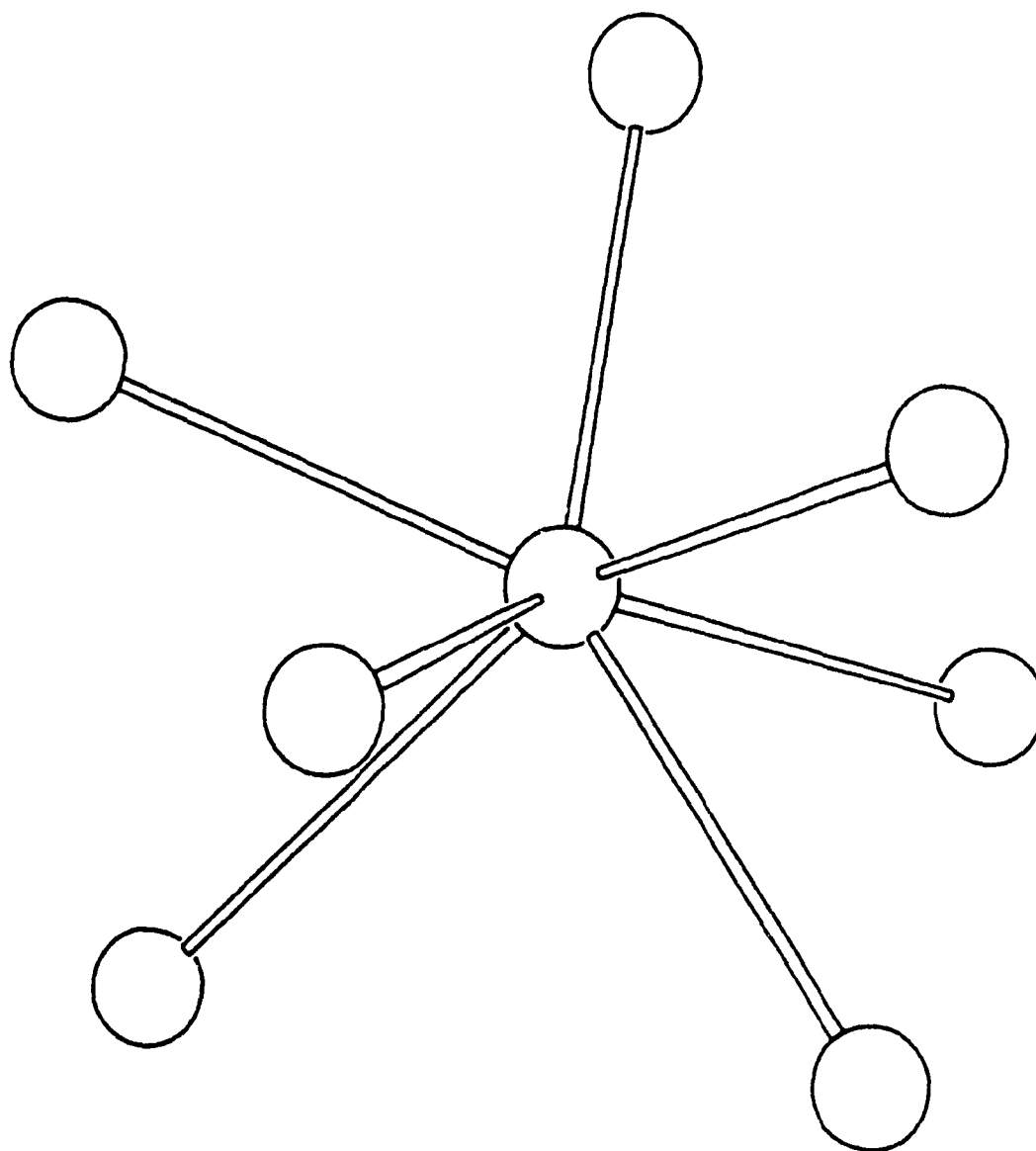


Figure 6.1 Schéma représentant le site I dans la ceramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, montrant une coordination de sept.

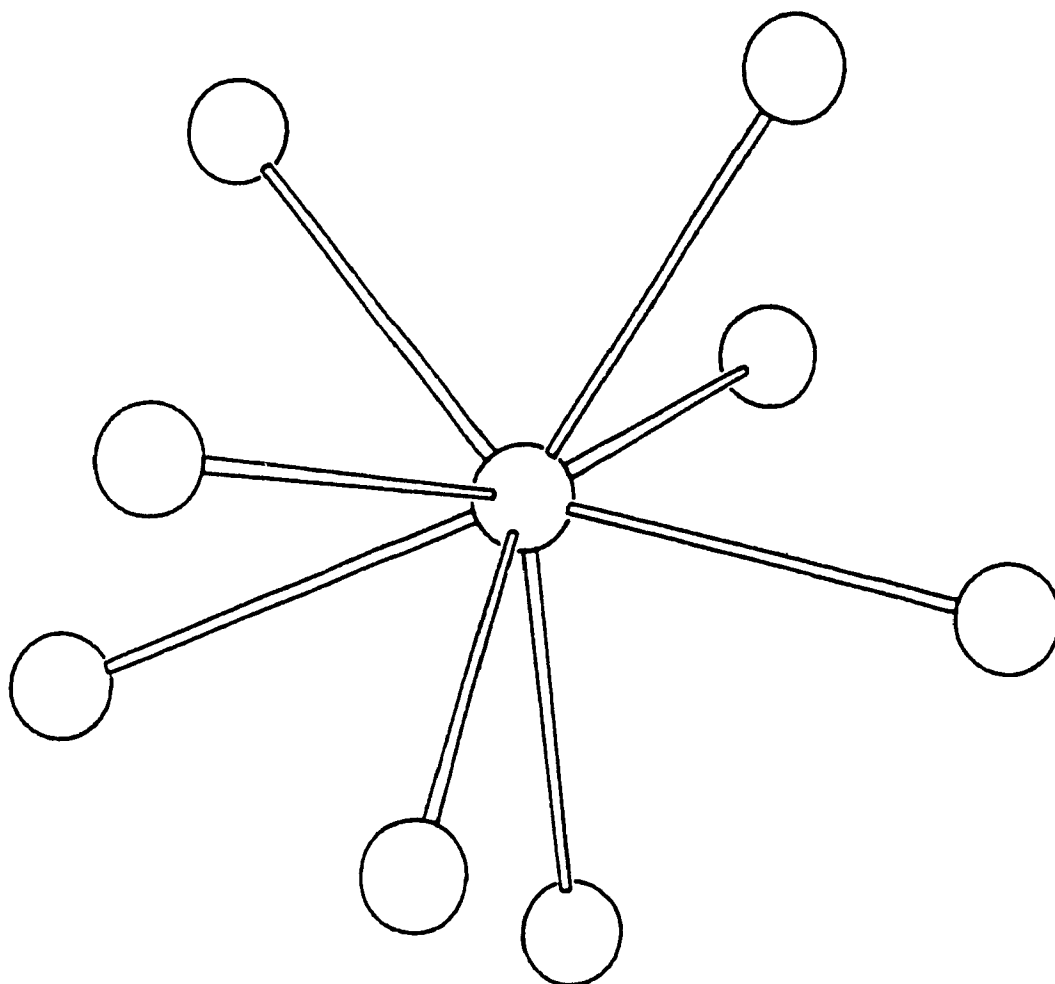


Figure 6.2 Schema représentant le site II dans la ceramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, montrant une coordination de huit.

- (ii) l'on observe la présence de la transition $^3D_0 \longrightarrow ^3F_0$ (excitation à 514.63nm) qui est une transition dipôle électrique permise seulement pour des sites ayant une symétrie C_{nv} ou moins.

À partir des niveaux d'énergie obtenus expérimentalement (24 niveaux Stark), il serait déraisonnable et inapproprié de calculer le champ cristallin pour une symétrie plus basse que C_{2v} , sachant qu'il y aurait 14 paramètres de champ cristallin B_{nm} indépendents pour une symétrie C_2 . Nous considérons donc l'ion Eu^{3+} comme occupant un site de symétrie C_{2v} . Ceci est tout à fait raisonnable que l'émission provenant de l'ion Eu^{3+} soit beaucoup plus sensible au voisin proche de l'ion que ceux à longue distance. Il ne nous paraît pas très important le petit changement d'énergie que pourrait apporter les calculs en considérant une symétrie plus basse que C_{2v} . L'Hamiltonien du champ cristallin pour une symétrie C_{2v} s'écrit comme étant:

$$H_{C_{2v}} = B_{20}C_{20} + B_{22}(C_{2-2} + C_{22}) + B_{40}C_{40} + B_{42}(C_{4-2} + C_{42}) + B_{44}(C_{4-4} + C_{44}) + B_{60}C_{60} + B_{62}(C_{6-2} + C_{62}) + B_{64}(C_{6-4} + C_{64}) + B_{66}(C_{6-6} + C_{66}) \quad (6.1)$$

Les paramètres de champ cristallin calculés sont presentes au Tableau 6.1. Au Tableau 6.2, nous retrouvons la position

Tableau 6.1
Paramètres de champ cristallin (cm^{-1}) pour l'ion Eu^{3+} dans
 $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ en assumant une symétrie C_{2v} .

| Exc. (nm) | B_{20} | B_{22} | B_{40} | B_{42} | B_{44} | B_{60} | B_{62} | B_{64} | B_{66} |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 577.81 | -847 | 467 | 544 | -419 | -508 | 279 | -202 | -441 | 411 |
| 577.89 | -836 | 435 | 736 | -458 | -517 | 110 | 142 | -473 | 271 |
| 578.31 | -606 | 354 | -1342 | 244 | -172 | 395 | -196 | -80 | -82 |
| 578.38 | -601 | 365 | -1308 | 247 | -204 | 330 | -222 | -120 | -114 |
| 578.43 | -598 | 368 | -1321 | 233 | -194 | 322 | -225 | -63 | -151 |

Tableau 6.2
Niveaux d'énergie (cm^{-1}) de l'ion Eu^{3+} dopé dans la
céramique de métaphosphate de plomb assumant une symétrie
 C_{2v} .

| Excitation (nm) | 7F_1 | | | 7F_2 | | | | | σ |
|--------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | A_2 | B_1 | B_2 | B_1 | A_1 | B_2 | A_2 | A_1 | |
| 577.81 obs. | 229 | 370 | 592 | 919 | 961 | 1083 | 1169 | 1219 | 8.31 |
| | calc. | 228 | 367 | 596 | 826 | 958 | 1083 | 1162 | |
| 577.89 obs. | 232 | 378 | 586 | 912 | 962 | 1070 | 1170 | 1214 | 7.02 |
| | calc. | 232 | 376 | 589 | 906 | 967 | 1073 | 1170 | |
| 578.31 obs. | 272 | 364 | 538 | 922 | 968 | 1066 | 1124 | 1220 | 5.68 |
| | calc. | 270 | 364 | 538 | 922 | 964 | 1069 | 1122 | |
| 578.38 obs. | 272 | 354 | 536 | 922 | 968 | 1066 | 1117 | 1226 | 8.95 |
| | calc. | 267 | 358 | 537 | 923 | 967 | 1067 | 1116 | |
| 578.43 obs. | 272 | 352 | 536 | 917 | 966 | 1064 | 1118 | 1224 | 9.77 |
| | calc. | 267 | 356 | 536 | 919 | 966 | 1066 | 1116 | |

σ = écart type

des niveaux d'énergie observés et calculés. On y retrouve également les valeurs de σ (l'écart type).

Deux sites majeurs sont observés pour l'échantillon de métaphosphate de plomb dopé avec l'ion Eu^{3+} . Nous designons ces sites, site I et site II. Le spectre d'émission du site I (Figure 4.6.3) contient un groupe de bandes qui est attribué aux transitions $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2$. Nous observons un éclatement Stark maximal pour le multiplet $^7\text{F}_1$ (trois composantes) et pour le multiplet $^7\text{F}_2$ (cinq composantes), comme il est prévisible lorsque l'ion Eu^{3+} occupe un site de basse symétrie.

L'éclatement du niveau $^7\text{F}_1$ est approximativement de 363cm^{-1} , suggérant ainsi la présence d'un champ cristallin fort et par conséquent, un lien covalent fort entre l'ion Eu^{3+} et les oxygènes voisins. Ceci est tout à fait possible si nous nous référons à la valeur élevée du paramètre de champ cristallin B_{20} (Tableau 6.3). Comme nous l'avons déjà mentionné aux chapitres précédents, ce paramètre est particulièrement sensible à la force d'interaction électrostatique et par conséquent, l'éclatement du multiplet $^7\text{F}_1$ dépend principalement de lui [103].

Tableau 6.3

Comparaison du parametre de champ cristallin B_{20} , de la force du champ cristallin moyen (S) et de l'éclatement du multiplet 7F_1 entre les deux sites présents dans la céramique de métaphosphate de plomb.

| Site | Excitation (nm) | Éclatement du 7F_1 (cm^{-1}) | B_{20} (cm^{-1}) | S (cm^{-1}) |
|------|--------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|
| I | 577.81 | 363 | -847 | 378 |
| II | 578.38 | 264 | -601 | 264 |

Chacun des spectres (Figure 4.6.4) correspond à un environnement local particulier autour de l'ion luminescent. Chacun de ces spectres peut être individuellement décrit de façon qualitative comme résultant d'une distorsion du site principal (Figure 4.6.3 site I). Nous remarquons également que pour chacun des sites de l'ion Eu^{3+} , excités successivement dans la bande large inhomogène correspondant à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$, nous retrouvons un spectre bien défini avec des bandes de fluorescence affinées. Tel que mentionne au Tableau 4.3.1, la largeur de la bande à la mi-hauteur pour la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ est de 7cm^{-1} à 77K. Cette valeur est beaucoup plus faible qu'un autre céramique que nous avons déjà étudié ([84] Tableau 4.3.1). Ceci nous suggère donc un désordre moindre pour le métaphosphate de plomb comparativement à ce dernier. Cette

valeur est d'ailleurs comparable au monocristal de tartrate de calcium tétrahydraté (5cm^{-1}) que nous avons étudié dans le passé [83].

La valeur plus élevée du paramètre de champ cristallin B_{20} ainsi qu'un éclatement plus important du niveau 7F_1 comparativement au site II (Tableau 6.3) nous suggère donc d'associer le site I à une coordination de sept. De façon générale, nous pouvons dire que plus la valeur de B_{20} est élevée plus les ligands coordinants (oxygènes) sont plus près de l'ion Eu^{3+} (Équation 5.4.6) résultant en une coordination moindre.

L'analyse du site II est pratiquement la même que pour le site I. Nous retrouvons principalement les mêmes caractéristiques que pour le site I. Il est donc inutile d'élaborer aussi précisément tel que nous l'avons fait pour le site I. En se référant à la Figure 4.6.3, on remarque que l'éclatement du niveau 7F_1 est beaucoup moins important pour le site II que pour le site I. L'éclatement du niveau 7F_1 est de 264cm^{-1} comparativement à 363cm^{-1} pour le site I. La valeur du paramètre B_{20} est aussi inférieure dans le cas du site II (Tableau 6.3). Ces deux éléments nous indiquent donc que l'interaction électrostatique entre l'ion Eu^{3+} et ses oxygènes voisins est moins grande, donc un lien covalent $\text{Eu}-\text{O}$ plus faible. Il est raisonnable d'attribuer à ce site la coordination de huit.

De façon plus quantitative, nous pouvons calculer le paramètre de la force du champ cristallin S à l'aide de l'Équation 5.4.5 pour chacun des sites observés. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 6.3. Tout comme nous l'avait indiqué les paramètres de champ cristallin B_{20} ainsi que l'éclatement des niveaux 7F_1 , c'est pour le site I que nous retrouvons la force du champ cristallin la plus élevée. Ceci nous indique donc encore une fois qu'il y a une interaction électrostatique plus importante dans le site I comparativement au site II.

Afin de comparer la tendance des paramètres de champ cristallin B_{nm} entre la céramique et le verre de métaphosphate de plomb dopé avec l'ion Eu^{3+} , nous avons tracé à la Figure 6.3 le rapport B_{44}/B_{40} vs $-B_{22}/B_{20}$ pour ces deux derniers ainsi que la courbe théorique du modèle de Brecher et Riseberg [25] pour les verres d'oxyde. Contrairement au verre, les rapports des paramètres de champ cristallin ne varient pas. Ils ont tendance à se regrouper par site. Ce n'est donc pas une distribution de coordination tel qu'on le trouve dans le verre mais bien deux sites de coordinations bien définies. Chaque regroupement de points représente un site. Le site I correspond au groupe de points à gauche du graphique, donc une coordination plus faible. Le groupe II correspond au groupe de points à droite du graphique, donc une coordination plus élevée que le site I. À la Figure 6.4,

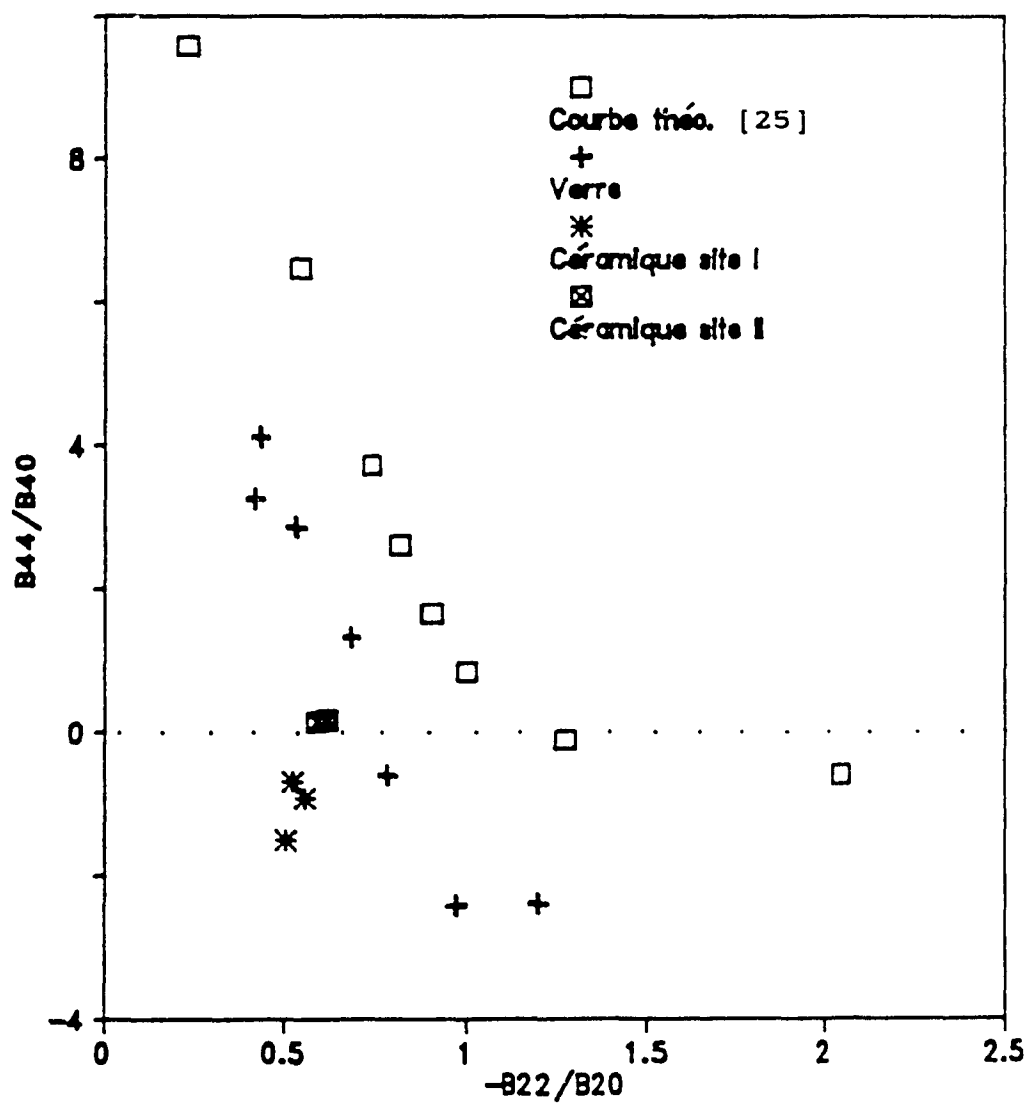


Figure 6.3 Comportement du rapport des paramètres de champ cristallin $-B_{22}/B_{20}$ et B_{44}/B_{40} de la céramique de $Pb(PO_3)_2$ compare a ceux du verre dope de $Pb(PO_3)_2$.

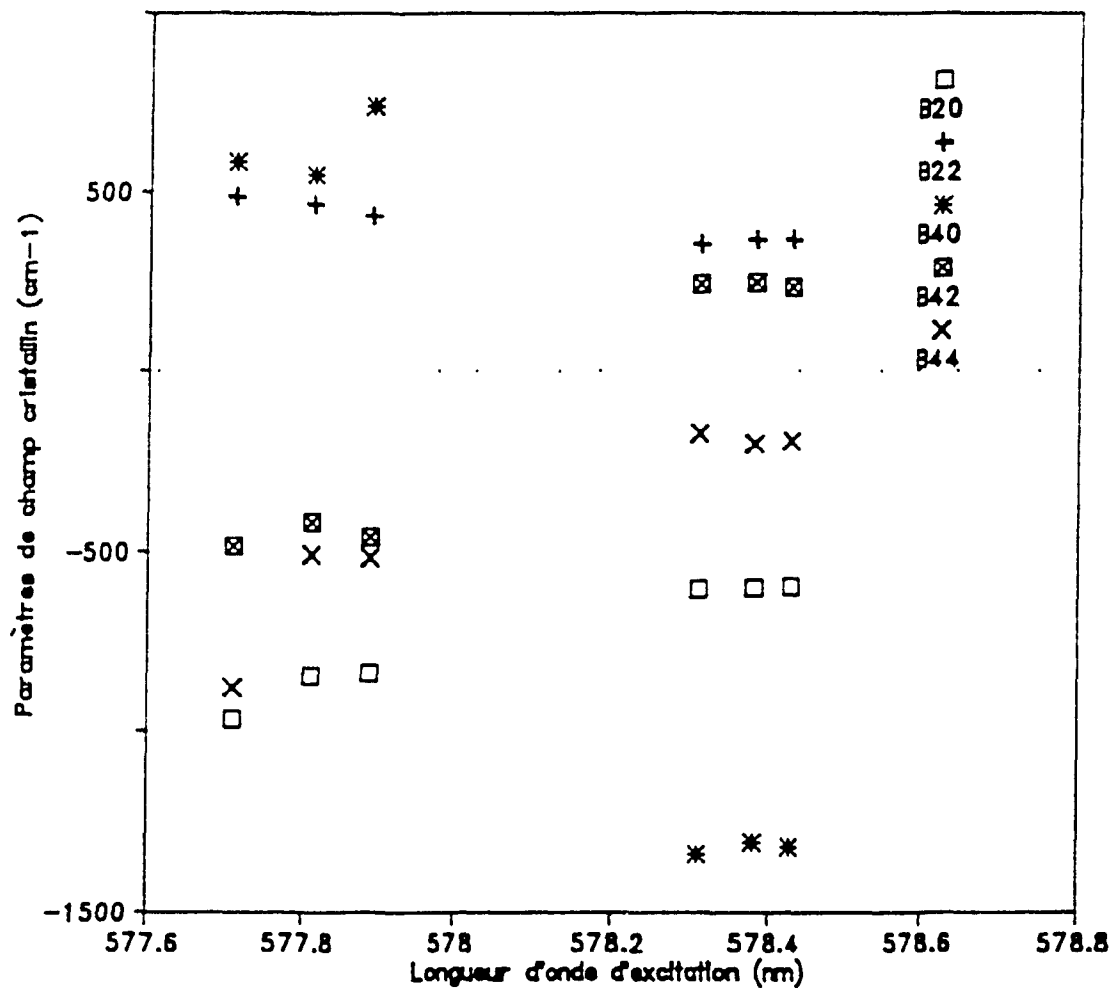


Figure 6.4 Paramètres de champ cristallin observés pour l'ion Eu^{3+} dans la céramique dopée de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.

nous retrouvons la variation des paramètres de champ cristallin B_{nm} selon la longueur d'onde d'excitation. Contrairement au verre, nous observons que les paramètres ne varient pas avec la longueur d'onde d'excitation pour un même site. D'un site à l'autre, on remarque un changement brusque de tous les paramètres B_{nm} .

CHAPITRE 7

CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons réalisé à l'aide de la spectroscopie une étude de l'ion Eu^{3+} dans des verres de métaphosphate de plomb, de baryum et de zinc. L'analyse du champ cristallin nous a permis de tracer, de façon quantitative, le comportement de l'ion Eu^{3+} dans les trois verres de métaphosphate. Par l'intermédiaire de la sonde structurale Eu^{3+} , nous avons pu constater l'effet important des ions modifiants (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}) sur la matrice vitreuse de base de métaphosphate.

Le modèle structural proposé par Brecher et Riseberg [25] s'applique de façon très satisfaisant aux verres de métaphosphate. Les propriétés générales de structure et de lien chimique suivent de façon raisonnable le modèle proposé. Le léger écart qui existe entre le modèle et les verres de métaphosphate nous amène à des conclusions intéressantes qui expliquent la différence entre les verres de métaphosphate et les autres verres d'oxyde. Ces résultats confirment de façon claire et précise les raisons pourquoi les verres de métaphosphate sont de bien meilleur candidat comme matériaux lasers solides. Les résultats les plus significatifs sont:

- (i) Une largeur de bande inhomogène moins large dans le cas des verres de métaphosphate que dans les autres oxydes. Ceci suggère donc une distribution de sites énergétiques moins grand.
- (ii) La largeur de la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ est une bonne indication de mesure du désordre dans le verre. Plus la bande est mince et plus l'ordre est grand dans le verre. C'est pour le verre de $Pb(PO_3)_2:Eu$ qu'on retrouve le meilleur ordre. La structure plus ordonnée des verres de métaphosphate comparativement aux autres oxydes est rendue très évidente par la largeur de cette bande.
- (iii) La position de la bande ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ est une bonne indication du caractère covalent du lien $Eu-O$. Plus la bande est déplacée vers le rouge et plus l'interaction entre l'euprium et les oxygènes est faible donc une décroissance de la covalence du lien
- (iv) La spectroscopie Raman confirme que la covalence du lien $Eu-O$ est fortement diminuée dans le verre de $Pb(PO_3)_2:Eu$ comparativement aux deux autres verres.
- (v) La diffusion Raman à basse fréquence indique par la position du pic de boson que la grosseur moyenne des unités structuraux est la même pour les trois

verres. La largeur de ce pic ainsi que les spectres réduits indiquent que la distribution en taille de ces unités structuraux est plus petites dans le cas du verre de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2:\text{Eu}$, indiquant par le fait même un meilleur ordre dans ce verre comparativement aux deux autres.

- (vi) Le paramètre de champ cristallin B_{20} ainsi que la force du champ cristallin moyenne (S) et l'éclatement du 7F_1 indique que c'est dans le verre de métaphosphate de plomb pour lequel l'ion Eu^{3+} a la plus faible interaction avec ses ligands. Ceci corrobore l'importance du caractère électronégatif de l'ion modifiant Pb^{2+} .
- (vii) La grosseur des ions modifiants a un effet très important sur la matrice de base du verre. Plus l'ion est gros, plus celui-ci écarte les chaînes de phosphate dans le verre et plus la distribution de sites énergétiques s'amincit (ordre plus grand). La covalence du lien $\text{Eu} - \text{O}$ en est donc diminué.
- (viii) Le caractère électronégatif de l'ion modifiant domine le facteur de grosseur de l'ion. Comme l'a démontré le Pb^{2+} , par sa grande électronégativité, il force les oxygènes dans le verre à prendre des places plus définies. Par le fait même il réduit de

façon très appréciable la distribution de sites énergétiques dans le verre. Le Pb^{2+} attirant très fortement les oxygènes environnants il diminue grandement le caractère covalent du lien $\text{Eu} - \text{O}$.

- (ix) Le diagramme de diffraction aux rayons-X indique la présence d'une phase cristalline identifiée comme étant le $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$.
- (x) La spectroscopie d'affinement de raie faite sur la céramique de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ confirme la présence de deux sites distincts dans la phase cristalline: l'un d'une coordination de sept et l'autre d'une coordination de huit, confirmant ainsi les données cristallographiques de Jost [102].
- (xi) La nature et les propriétés intrinsèques d'un ion modifiant nous permettent de pouvoir modifier les caractéristiques d'un verre pour ainsi l'optimiser dans l'application pour les lasers solides.

Tous ces résultats nous amènent à nous poser la question s'il serait possible à partir des ions modifiants de pouvoir modifier la structure d'un verre pour qu'elle soit comparable à un matériel polycristallin. Pour répondre à cette question, il faudrait essayer de trouver un ion le plus gros possible ayant un caractère électronégatif le plus

important possible. Il faudra cependant tenir compte de la compensation de charge ainsi que l'espace optimale disponible pour l'ion modifiant dans la matrice de base du verre de métaphosphate. La grosseur de l'ion luminescent est un facteur également très important à considérer.

SUGGESTIONS DE PROJETS DE RECHERCHE

Les résultats et les conclusions de cette thèse ouvrent plusieurs portes à de nouveaux projets de recherche possibles. Certains projets peuvent compléter des études entreprises dans cette thèse et d'autres peuvent carrément ouvrir d'autres domaines d'investigation sur les verres de métaphosphate. Voici quelques projets proposés à cette fin.

Afin de compléter la partie théorique de cette thèse, il serait intéressant de faire une étude en dynamique moléculaire. En simulant les verres par ordinateur, cela permettrait de pouvoir recréer, à partir de calcul, les spectres obtenus en laboratoire. Avec cette technique, il est donc possible de pouvoir développer un modèle qui permettrait de prédire l'influence des ions modifiants sur la matrice vitreuse en économisant du temps expérimental.

Un autre projet serait d'effectuer un traitement thermique sur différents verres de métaphosphate pour en observer l'évolution de la croissance des microcristaux.

Ceci donnerait des informations importantes sur la structure des microcristaux. Les techniques telles que la spectroscopie Raman à basse fréquence, la diffraction aux rayons-X ainsi que la spectroscopie laser d'affinement de raie permettraient de tirer le maximum d'information.

En augmentant la concentration en ion dopant, il serait possible de faire une étude complète et détaillée sur les différents mécanismes de transfert d'énergie dans le verre: les mécanismes de transfert d'énergie entre ions dopants identiques ou bien différents.

Du point de vue application, il serait intéressant, en utilisant un ion dopant ayant des caractéristiques laser telles que l'ion Pr^{3+} , de faire une étude de gain sur les verres de métaphosphate. En changeant les ions modifiants dans la matrice de base, ceci pourrait avoir des effets intéressants sur le gain.

Ces projets ne sont qu'un bref aperçu de tous les projets possibles qui peuvent découler de cette thèse de façon directe ou indirecte.

CHAPITRE 8

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A.L. Schawlow and C.H. Townes, Phys. Rev. 112 (6), 1940, (1958).
- 2) P.F. Moulton, Solid State Research Quartly Technical Summary Report, MIT Lincoln Laboratory, pp. 15 (May 1-July 31, 1982).
- 3) T.H. Maiman, R.H. Hoskins, I.J. D'Haenens, C.K. Asaw and V. Evtuhov, Phys. Rev. 4(123), 1151 (1961).
- 4) E. Snitzer, Phys. Rev. Lett. 7, 444 (1962).
- 5) J.E. Marion and M.J. Weber, Ew. J. Solid State and Inorg.Chem., May (1990).
- 6) O.K. Deutschbein, C.C. Pautrat, I.M. Svirchevsky, Rev. Phys. App. 2, 29, (1967).
- 7) D.W. Hall and M.J. Weber, in Handbook of Laser Science and Technology, Supplement 1: Laser CRC Press, Boca Raton, in press.
- 8) M.J. Weber, E.J. Sharp and J.E. Miller, J. Phys. Chem. Solids 32, 2275 (1971).

- 9) R. Reisfeld, R.A. Velapoldi, L. Boehm and M. Ish-Shalom, J. Phys. Chem. 75, 26, 3980, (1971).
- 10) T. Kushida and G. Nishimura, J. Lumin. 40&41, 111 (1988).
- 11) E. Takushi and T. Kushida, J. Lumin. 18/19, 661 (1979).
- 12) T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan 34, 1318 (1973).
- 13) T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan 34, 1327 (1973).
- 14) T. Kushida, J. Phys. Soc. Japan 34, 1334 (1973).
- 15) T. Kushida and E. Takushi, Phys. Rev. B 12, 824 (1973).
- 16) T. Kushida, E. Takushi and Y. Oka, J. Lumin. 12/13, 723 (1976).
- 17) E. Takushi and T. Kushida, Bull. Coll. Sci. Uni. R Yukyus 40, 9 (1985).
- 18) G. Nishimura and T. Kushida, J. Phys. Soc. Jap. 60, 695 (1991).
- 19) E.W.J.L. Oomen and A.M.A. Van Dongen, J. Non-Cryst. Solids 111, 205 (1989).

- 20) M.J. Weber, L.A. Boatlier and B.C. Sales, J. Non-Cryst. Solids **74**, 167 (1985).
- 21) M.J. Weber, R.A. Saroyan and R.C. Ropp, J. Non-Cryst. Solids **44**, 137 (1981).
- 22) M.J. Weber, Conférence FIC, Tucson, Arizona, du 20 au 24 Février 1989.
- 23) J.A. Capobianco, T.F. Belliveau, G. Lord, D.J. Simkin, J. Tait and P.J. Hayward, Phys. Rev. B **34**, 4204 (1986).
- 24) J.A. Capobianco, P.P. Proulx and N. Raspa, Chem. Phys. Lett. **160**, 591 (1989).
- 25) C. Brecher and L.A. Riseberg, Phys. Rev. B **13**, 81 (1976).
- 26) C Brecher, L.A. Riseberg and M.J. Weber, Phys. Rev. B **18**, 5799 (1978).
- 27) J. Hegarty, W.M. Yen and M.J. Weber, Phys. Rev. B **18**, 5816, (1978).
- 28) J. Hegarty, W.M. Yen, M.J. Weber and D.H. Blackburn, J. Lumin. **18&19**, 657 (1979).

- 29) C.K. Jorgensen and B.R. Judd, Mol. Phys. 8, 281 (1964).
- 30) R.D. Peacock, Struct. Bonding (Berlin) 22, 83 (1975).
- 31) R. Reisfeld and N. Lieblich, J. Phys. Chem. Solids 34, 1467 (1973).
- 32) R. Reisfeld, L. Boehn, M. Ish-Shalom and R. Fisher, Phys. Chem. Glasses 15, 76 (1974).
- 33) M.J. Weber (Unpublished).
- 34) C.C. Robinson and J.T. Fournier, J. Phys. Chem. Solids 31, 895 (1970).
- 35) D.K. Rice and L.G. DeShazer, Phys. Rev. 186, 387 (1969).
- 36) J.T. Fournier and R.H. Bartram, J. Phys. Chem. Solids 31, 2615 (1970).
- 37) C.C. Robinson and J.T. Fournier, Chem. Phys. Lett. 3, 517 (1969).
- 38) S. Hufner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, New York, 1978.

- 39) G.H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1968.
- 40) K.N.R. Taylor and M.I. Darby, Physics of Rare Earth Solids, Chapman and Hall Ltd, London, 1972.
- 41) Brian G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
- 42) R. Reisfeld, Struct. Bonding (Berlin) 22, 125 (1975).
- 43) B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1963.
- 44) W.A. Runciman, Phil. Mag. 1, 1075 (1956).
- 45) B. Henderson, G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford Science Publications, Clarendon Press, New York, 1989.
- 46) D. Curie, Champ Cristallin et Luminescence, Gauthier-Villars, Paris, 1968.

- 47) M.J. Weber, Topic in Applied Physics, Vol. 49, Edited by W.M. Yen and P.M. Selzer, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- 48) B. Klein, Thèse de doctorat, Université de Lausanne (1980).
- 49) G. Blasse and A. Brill, Philips Tech. Rev. 31, 303 (1970).
- 50) R. Reisfeld, Struct. Bonding (New York) 13, 53 (1973).
- 51) J.A. Capobianco, P.P. Proulx, M. Bettinelli and F. Negrisolo, Phys. Rev. B 42, 5936 (1990).
- 52) M.J. Weber and S.A. Brawer, J. Physique C9, C9-29 (1982).
- 53) M.J. Weber (Unpublished).
- 54) K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A45, 209 (1952).
- 55) M.T. Hutchings, Solid State Phys. 16, 227 (1964).
- 56) N.C. Chang, J.B. Gruber, R.P. Leavitt and C.A. Morrison, J. Chem. Phys. 78, 3877 (1982).

- 57) B.R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962).
- 58) G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).
- 59) R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Edited by K.A. Gschneidner and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1987), Chap. 58.
- 60) W.F. Krupke, Phys. Rev. 145, 325 (1966).
- 61) W.F. Krupke, IEEE J. Quantum Elec. QE-10, 450 (1974).
- 62) W.F. Krupke, IEEE J. Quantum Elec. QE-7, 153 (1971).
- 63) W.T. Carnall, P.R. Fields and K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49, 4450 (1968).
- 64) B. Henderson and G.F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- 65) G. Burns, Phys. Rev. 128, 2121 (1962).
- 66) D.E. Henrie and G.R. Choppin, J. Chem. Phys. 49, 477 (1967).

- 67) A.J. Martin and W. Brening, Phys. Status Solidi(b) 64, 163 (1974).
- 68) N. Theodorakopoulos and J. Jäckle, Phys. Rev. B 14, (1976).
- 69) E. Duval, A. Boukenter and B. Champagnon, Phys. Rev. Lett. 56, 2052 (1986).
- 70) V.K. Malinovsky and A.P. Sokolov, Solid State Comm. 57, 757 (1986).
- 71) B. Andrianasolo, Thèse de doctorat, Université de Lyon I, (1990).
- 72) J.A. Capobianco, P.P. Proulx, B. Andrianasolo and B. Champagnon, Phys. Rev. B 43, 10031 (1991).
- 73) J. Jäckle, Amorphous Solids: Low Temperatures Properties (Berlin: Springer) Chap. 8 (1981).
- 74) E. Duval, A. Boukenter and T. Achibat, J. Phys. Condens. Matter 2, 10227 (1990).
- 75) V.K. Malinovsky, V.N. Novikov. P.P. Parshin, A.P. Sokolov and M.G. Zemlyanov, Europhys. Lett. 11, 43 (1990).

- 76) A. Boukenter, B. Champagnon, E. Duval and J.L. Rousset, *Philosophical Magazine B* 59, 125 (1989).
- 77) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- 78) T.F. Belliveau, Ph.D. Thesis, McGill University, 1988.
- 79) D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11, 43 (1963).
- 80) A. Lempicki, H. Samelson and C. Brecher, *J. Mol. Spectrosc.* 27, 375 (1968).
- 81) J.A. Nedler and R. Mead, *Comp. J.* 7, 308 (1965).
- 82) M.J. Weber, Optical Properties of ions in Crystal, Edited by H.M. Crosswhite and H.W. Moos (Interscience, New York, 1967), p. 467.
- 83) J.A. Capobianco, P.P. Proulx and N. Raspa, *Chem. Phys. Lett.* 161, 151 (1989).
- 84) J.A. Capobianco, P.P. Proulx and N. Raspa, *J. Chem. Phys.* 90, 2856 (1989).

- 85) J.A. Capobianco, P.P. Proulx and M. Bettinelli, Conférence CIC, Hamilton, Ontario, du 2 au 6 juin 1991.
- 86) B.N. Nelson and G.J. Exarhos, J. Chem. Phys. 71, 2739 (1979).
- 87) D.W. Hall, S.A. Brawer and M.J. Weber, Phys. Rev. B 25, 2828 (1981).
- 88) G.B. Rouse, Jr. P.J. Miller and W.M. Risen Jr., J. Non-Cryst. Solids 28,193 (1978).
- 89) B.C. Sales, R.S. Ramsey, J.B. Bater and L.A. Boatner, J. Non-Cryst. Solids 87, 137 (1986).
- 90) P.T. Nga, M. Prod'homme, N. Dao, Verre 3, 307 (1989).
- 91) A. Mierzejewski, G.A. Saunders, H.A.A. Sidek and B. Bridge, J. Non-Cryst. Solids 104, 323 (1988).
- 92) M. Scagliotti, M. Villa, G. Chiodelli, J. Non-Cryst. Solids 93, 350 (1987).
- 93) V.K. Malinovsky, V.N. Novikov, P.P. Parshin, A.P. Kolov and M.G. Zemlyanov, Europhys. Lett. 11, 43 (1990).

- 94) V.N. Novikov, Advanced Solid State Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 95) W.B. Fowler and D.L. Dexter, Phys. Rev. **128**, 2154 (1962).
- 96) G. Blasse and A. Brill, Philips Res. Repts **21**, 368 (1966).
- 97) W.C. Nieuwpoort and G. Blasse, Solid State Comm. **4**, 227 (1966).
- 98) N. Yamada and S. Shionoya, J. Phys. Soc. Japan **31**, 841 (1971).
- 99) B.G. Wybourne, in Optical Properties of ions in Crystal, Edited by H.M. Crosswhite and H.W. Moos (Interscience), 1967.
- 100) O.L. Malta, Mol. Phys. **42**, 65 (1981).
- 101) C. Brecher and L.A. Riseberg, Phys. Rev. B **21**, 2607 (1980).
- 102) K.H. Jost, Acta Cryst. **17**, 1539 (1964).

- 103) J. Dexpert-Ghys, M. Faucher et P. Caro, Phys. Rev. B
23, 607 (1981).